

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА УКРАЇНИ З НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ  
ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БЕЗПЕКИ ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**КОНАНЕЦЬ РОМАН МИКОЛАЙОВИЧ**

УДК 504.5:628.3:622.5:355.018

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД ВАЖКИХ МЕТАЛІВ**  
**СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВІ ПРИРОДНИХ МІНЕРАЛІВ**

Спеціальність 101 – Екологія  
Галузь знань 10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ Роман Конанець

Наукові керівники: Степова Катерина Вікторівна, к.т.н., доцент,  
Кузик Андрій Данилович, д.с-г.н., професор

Львів – 2024

## АНОТАЦІЯ

*Конанець Р. М.* Очищення стічних вод від важких металів сорбентами на основі природних мінералів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 101 – Екологія. Львівський державний університет безпеки життєдіяльності Державної служби України з надзвичайних ситуацій, Львів, 2024.

Дисертаційна робота присвячена вивченню методу очищення стічних вод від іонів важких металів, а саме  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Pb}^{2+}$ , природними та модифікованими сорбційними матеріалами на основі цеоліту – клиноптилоліту, та глинистого мінералу – глауконіту. Об'єктом дослідження є забруднення природних вод важкими металами внаслідок гірничодобувної діяльності та бойових дій.

Внаслідок огляду останніх досліджень впливу відвалів вугільних шахт на навколишнє середовище було встановлено, що вміст потенційно токсичних елементів, зокрема важких металів, у ґрунтах прилеглих територій та у підтериконових водах є достатнім для створення тривалої загрози. Наразі не існує системного підходу до вирішення проблеми поводження з відвалами шахт, окрім рекультивації.

З початком повномасштабного вторгнення у 2022 році на великій частині території України виникли ділянки, забруднені відходами бойових дій, які містять окрім іншого іони таких важких металів як  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Pb}^{2+}$ . Таке забруднення зберігається протягом десятиліть і створює загрозу для існування екосистем та здоров'я людей. З огляду на це, було прийняте рішення розширити сферу досліджень.

Технології зменшення забруднення важкими металами можна розділити на дві групи: відкачування з подальшим очищенням підземних вод *ex situ*, та спорудження проникного адсорбційного бар'єру (ПАБ) для реабілітації *in situ*.

Серед технологій *ex situ* важливе місце займають методи адсорбційного вилучення важких металів. Як поглиначі використовують різноманітні матеріали з розвиненою поверхнею, зокрема цеоліти та глинисті мінерали. Найбільш популярним серед природних цеолітів є клиноптилоліт. Однак ці матеріали вимагають додаткової обробки для покращення їх сорбційних властивостей. Збільшення сорбційної здатності природних мінералів також дасть змогу застосовувати їх у технологіях *in situ* в якості адсорбційних бар'єрів для усунення конкретних екологічних проблем або адаптації до більш складних умов у підземних водах.

В якості сорбційних матеріалів підчас експериментальних досліджень використовували природний клиноптилоліт (рН водної витяжки - 7,75; насипна густина - 947 кг/м<sup>3</sup>) та глауконіт (рН водної витяжки - 8,6; насипна густина - 1049,85 кг/м<sup>3</sup>). Для покращення адсорбційних властивостей природні зразки попередньо обробляли: прожарюванням при 550°C протягом 3 годин або обробкою мікрохвилями протягом 10 хвилин потужністю 790 Вт.

Для дослідження структури та складу експериментальних зразків сорбційних матеріалів застосовували методи рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового аналізів, електронної мікроскопії. Концентрацію іонів Cu<sup>2+</sup> та Pb<sup>2+</sup> визначали методом прямої потенціометрії. Для опису адсорбції у статичних умовах було обрано чотири двопараметричні (Ленгмюра, Фрейндліха, Темкіна, Дубиніна-Радушкевича) та п'ять трипараметричних (Ленгмюра-Фрейндліха, Редліха-Петерсона, Тоса, Арановича, Хілла) ізотермічних моделей. Нелінійне моделювання було виконано за допомогою програмного продукту GraphPad Prism 9.0. Кінетику сорбції аналізували за допомогою чотирьох відомих моделей: моделі Бойда, Морріса-Вебера, моделей псевдопершого та псевдодругого порядку. Для дослідження ефективності сорбції важких металів клиноптилолітом у динамічних умовах був створений експериментальний стенд з чотирма адсорбційними колонками та встановлений у лабораторії екологічної безпеки Львівського державного університету безпеки життєдіяльності.

Результати рентгенофлуоресцентного аналізу показали, що сорбційна ємність зразків глауконіту щодо іонів  $\text{Cu}^{2+}$  перевищує сорбційну ємність клиноптилолітових зразків. Результати вимірювання площі питомої поверхні за методом Брунауера-Еммета-Теллера показали, що глауконіт володіє суттєво більшою питомою поверхнею, аніж клиноптилоліт.

Дослідження адсорбції іонів  $\text{Cu}^{2+}$  у статичних умовах показали, що термічна та мікрохвильова обробка значно збільшує адсорбційну здатність клиноптилоліту по відношенню до іонів  $\text{Cu}^{2+}$  та неістотно збільшує адсорбційну здатність глауконіту. Значення максимальної адсорбційної здатності, визначені за моделлю Ленгмюра, становлять 1,272, 31,051 та 9,047 мг/г для природного, прожареного та мікрохвильового клиноптилоліту відповідно. Натомість значення для природного, прожареного та опроміненого в мікрохвильовій печі глауконіту становлять 5,369, 5,77 та 7,367 мг/г відповідно. Отже, адсорбційна здатність природного клиноптилоліту нижча, ніж природного глауконіту, але попередня обробка значно її підвищує. Моделювання експериментальних результатів поглинання іонів  $\text{Pb}^{2+}$  в рамках теоретичних моделей ізотерм адсорбції показало, що найвищі адсорбційні ємності притаманні НВЧ-опроміненому глауконіту та термічно обробленому клиноптилоліту.

Дослідження кінетики адсорбції показали, що оброблені в мікрохвильовій печі зразки швидше взаємодіють з забрудником. На оброблених зразках відбувається більша поверхнева адсорбція, ніж на природних, однак з часом вплив внутрішньої дифузії на процес адсорбції зростатиме.

В динамічних умовах термічно оброблений клиноптилоліт має найвищу та найбільш стійку в часі ефективність поглинання іонів  $\text{Pb}^{2+}$  – 98%. При поглинанні іонів  $\text{Cu}^{2+}$  у динамічних умовах найвищу ефективність продемонстрував НВЧ-опромінений зразок – не менше 97%.

Беручи до уваги експлуатаційні характеристики, а саме здатність до набухання, досліджуваних глауконітових сорбентів, їх рекомендовано для

використання у технології *in situ*, а саме для спорудження непроникних бар'єрів, що використовуються для ізоляції сильно забруднених ділянок ґрунту. Клиноптилолітові сорбенти можна застосовувати як в методах *in situ*, так і *ex situ*. На відміну від глауконіту клиноптилоліт практично не набухає і є перспективним для використання у проникних адсорбційних бар'єрах, що встановлюються на шляху протікання ґрунтових вод і таким чином перешкоджають міграції важких металів у природні водойми.

**Ключові слова:** очищення стічних вод, стічні води, природні сорбенти, модифікування, водні ресурси, екологічна безпека, сорбенти, військові дії, відходи вуглевидобутку, цеоліт, навколишнє середовище, важкі метали, адсорбція, мідь, свинець.

### Список публікацій здобувача

#### Статті у міжнародних реферованих виданнях

1. Konanets, R., Stepova, K. (2024) Nonlinear Isotherm Adsorption Modelling for Copper Removal from Wastewater by Natural and Modified Clinoptilolite and Glaucanite. *Chemistry and Chemical Technology*, 18 (1), 94-102. <https://doi.org/10.23939/chcht18.01.094> (Scopus Q3)

*Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень та інтерпретації отриманих результатів.*

2. Konanets R., Stepova K. (2024) Kinetics of Copper Ions Adsorption from Wastewater by Natural Sorbents. *Sciences of Europe*, 138, 76-79. <https://doi.org/10.5281/zenodo.10957357>

*Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень та інтерпретації отриманих результатів.*

3. Stepova, K., Sysa, L., & Konanets, R. (2022). Nonlinear Fitting of Iron Sorption on Bentonite to Theoretical Isotherm Models . *Physics and Chemistry of Solid State*, 23(2), 270-276. <https://doi.org/10.15330/pcss.23.2.270-276> (Scopus Q4)

*Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень та інтерпретації отриманих результатів.*

### **Статті у фахових виданнях**

1. Федів І.С., Степова К.В., Конанець Р.М. (2022). Вплив методу модифікування на сорбційні властивості клиноптилоліту. Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності, 26, 14-19. <https://doi.org/10.32447/20784643.26.2022.02>

*Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень та інтерпретації отриманих результатів.*

### **Тези конференцій**

1. Конанець Р.М., Степова К.В. Очищення підтериконових вод природними сорбентами. *Всеукр. наук.-практ. конф. присвячена 25-річчю кафедри екології та біологічної освіти Хмельницького національного університету «Подільські читання. Охорона довкілля, збереження біотичного та ландшафтного різноманіття, природнича освіта: проблеми, перспективи, рішення»*. Хмельницький, ХНУ, 2021. Секція 3. С. 126-127.

2. Конанець Р.М., Степова К.В. НВЧ-опромінені бентонітові глини – сорбенти для вилучення іонів феруму зі стічних вод. *IV Міжнародна науково-практична конференція «Екологічна безпека як основа сталого розвитку суспільства. Європейський досвід і перспективи.»*. Львів, ЛДУ БЖД, 2021. Секція 2. С. 46-48.

3. Конанець Р.М., Степова К.В. Аналіз сорбційних властивостей глин в розрізі очистки вод забруднених іонами важких металів. *6-й Міжнар. мол. конгрес «Сталий розвиток: захист навкол. середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування»*. Львів, НУ ЛП, 2021. С. 60.

4. Stepova K.V., Sysa L.V., Popovych V.V., Konanets R.M. Microwave treated bentonite as adsorbent of  $\text{Fe}^{3+}$ . *Міжнародна науково-практична конференція «Проблеми надзвичайних ситуацій»*. Харків, НУ ЦЗ, 2021. С. 339 – 340.

5. Федів І.С., Конанець Р.М., Степова К.В. Аналіз методів очищення підтериконових вод. *Всеукраїнська науково-практична конференція з міжнародною участю «Актуальні проблеми пожежної безпеки та запобігання надзвичайним ситуаціям в умовах сьогодення»*. Львів, ЛДУ БЖД, 2022. С. 385 – 389.

6. Степова К.В., Федів І.С., Конанець Р.М. Шляхи реформування екологічної поведінки в рамках європейського зеленого курсу з метою досягнення цілей сталого розвитку. *Науково – практична конференція «Вплив зміни клімату на розвиток Рівненської області»*. Рівне, 2022. С. 121 – 123.

7. Федів І.С., Степова К.В., Конанець Р.М. Використання модифікованих глинистих мінералів та цеолітів для адсорбції важких металів і фосфатів зі стічних вод. *Перші Зимові читання в Синьогорі «Охорона природи в контексті енергетичної та екологічної безпеки України»*. Стара Гута, НА НУ Національний природний парк «Синьогора», 2023. С. 97 – 100.

8. Федів І.С., Конанець Р.М., Степова К.В., Кузик А.Д. Дослідження сорбційних властивостей клиноптилоліту та глауконіту з метою їх використання як наповнювачів для систем очищення. *Науковий форум «Протидія терористичним актам у міському середовищі»*. Київ, 2023. С. 293 – 296.

9. Конанець Р.М., Степова К.В., Федів І.С. Використання природних сорбентів в процесах водоочищення. «International scientific conference “MININGMETALTECH 2023 – The mining and metals sector: integration of business, technology and education»». Рига, 2023. С. 222 – 224.

## **Розділ колективної монографії**

1. Конанець Р.М., Степова К.В., Федів І.С. Критичний огляд методів адсорбційного очищення підтериконових вод. „*Екологістика - вдосконалення управління звалищами у Львівській області*”. Варшава, Головна Школа Пожежної Служби, 2021. С. 169 – 181.

## SUMMARY

*Konanets R. M.* Wastewater treatment from heavy metals by sorbents based on natural minerals. – Qualification scientific work in manuscript form.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in speciality 101 Ecology. - Lviv State University of Life Safety of the State Emergency Service of Ukraine, Lviv, 2024.

The dissertation is devoted to the study of the method of wastewater treatment from heavy metal ions, namely  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$ , using natural and modified sorption materials based on zeolite - clinoptilolite, and clay mineral - glauconite. The object of the study is the pollution of natural waters with heavy metals as a result of mining activities and hostilities.

A review of recent studies on the environmental impact of coal mine dumps has found that the content of potentially toxic elements in the soils of adjacent territories and in sub-terranean waters is sufficient to pose a long-term threat. Currently, there is no systematic approach to the problem of mine dumps management other than reclamation.

With the start of the full-scale invasion in 2022, large parts of Ukraine were contaminated with war waste containing, among other things, heavy metal ions such as copper and lead, which has persisted for decades and poses a threat to ecosystems and human health. With this in mind, it was decided to expand the scope of research.

Technologies for reducing heavy metal contamination can be divided into two groups: ex situ pumping with subsequent groundwater treatment, and construction of a permeable adsorption barrier (PAB) for in situ remediation. Among ex situ technologies, adsorption methods of heavy metal extraction play an important role. Various materials with a developed surface are used as adsorbents, including zeolites and clay minerals. The most popular natural zeolite is clinoptilolite. However, these materials require additional processing to improve their sorption properties. Increasing the sorption capacity of natural minerals will also make it possible to use them in in

situ technologies as adsorption barriers to address specific environmental problems or adapt to more difficult conditions in groundwater.

The sorption materials used were natural clinoptilolite (pH of the water extract, 7.75; bulk density, 947 kg/m<sup>3</sup>) and glauconite (pH of the water extract, 8.6; bulk density, 1049.85 kg/m<sup>3</sup>). To improve the adsorption properties, the natural samples were pretreated by calcination at 550 °C for 3 hours or microwave treatment for 10 minutes at 790 W.

Methods of X-ray fluorescence, X-ray phase analysis, and electron microscopy were used to study the structure and composition of the experimental samples of sorption materials. The concentration of Cu and Pb ions was determined by direct potentiometry. Four two-parameter (Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich) and five three-parameter (Langmuir-Freundlich, Redlich-Peterson, Toth, Aranovich, and Hill) isothermal models were chosen to describe adsorption under static conditions. Nonlinear modelling was performed using GraphPad Prism 9.0 software. The sorption kinetics was analysed using four well-known models: Boyd, Morris-Weber, pseudo-first-order and pseudo-second-order models. To investigate the efficiency of heavy metal sorption by clinoptilolite under dynamic conditions, an experimental stand with four adsorption columns was assembled and installed in the Laboratory of Environmental Safety of the Lviv State University of Life Safety.

The results of the XRD analysis showed that the sorption capacity of glauconite samples for copper exceeded that of clinoptilolite samples. BET surface measurements showed that glauconite has a significantly higher specific surface area than clinoptilolite.

Studies of copper adsorption under static conditions have shown that heat and microwave treatment significantly increases the adsorption capacity of clinoptilolite to copper ions and slightly increases the adsorption capacity of glauconite. The values of the maximum adsorption capacity determined by the Langmuir model are 1.272, 31.051 and 9.047 mg/g for natural, calcined and microwave clinoptilolite, respectively.

In contrast, the values for natural, calcined and microwave irradiated glauconite are 5.369, 5.77 and 7.367 mg/g, respectively. Thus, the adsorption capacity of natural clinoptilolite is lower than that of natural glauconite, but pretreatment significantly increases it. Modelling of the experimental results of lead absorption within the framework of theoretical models of adsorption isotherms showed that the highest adsorption capacities are inherent in microwave-irradiated glauconite and heat-treated clinoptilolite.

Studies of adsorption kinetics have shown that microwave-treated samples interact with the pollutant faster. The surface adsorption on the treated samples is higher than on natural samples, but the influence of internal diffusion on the adsorption process will increase over time.

Under dynamic conditions, the heat-treated clinoptilolite has the highest and most stable lead absorption efficiency of 98%. When absorbing  $\text{Cu}^{2+}$  ions under dynamic conditions, the highest efficiency was demonstrated by the microwave-irradiated sample - at least 97%.

Taking into account the performance characteristics of the studied samples, glauconite sorbents are recommended for use in in situ technology, namely for the construction of impermeable barriers used to isolate heavily contaminated soil areas. Clinoptilolite sorbents can be used in both in situ and ex situ methods. Unlike glauconite, clinoptilolite practically does not swell and is promising for use in permeable adsorption barriers installed on the path of groundwater flow and thus preventing the migration of heavy metals into natural water bodies.

**Keywords:** water purification, wastewater, natural sorbents, modification, water resources, environmental safety, sorbents, military operations, coal mining wastes, zeolite, environment, heavy metals, adsorption, copper, lead.

## References of the applicant

### Articles in international refereed journals

1. Konanets, R., Stepova, K. (2024) Nonlinear Isotherm Adsorption Modelling for Copper Removal from Wastewater by Natural and Modified Clinoptilolite and Glauconite. *Chemistry and Chemical Technology*, 18 (1), 94-102. <https://doi.org/10.23939/chcht18.01.094> (Scopus Q3)

*The applicant conducted experimental studies and interpret the results.*

2. Konanets R., Stepova K. (2024) Kinetics of Copper Ions Adsorption from Wastewater by Natural Sorbents. *Sciences of Europe*, 138, 76-79. <https://doi.org/10.5281/zenodo.10957357>

*The applicant conducted experimental studies and interpret the results.*

3. Stepova, K., Sysa, L., & Konanets, R. (2022). Nonlinear Fitting of Iron Sorption on Bentonite to Theoretical Isotherm Models . *Physics and Chemistry of Solid State*, 23(2), 270-276. <https://doi.org/10.15330/pcss.23.2.270-276> (Scopus Q4)

*The applicant conducted experimental studies and interpret the results.*

### Articles in professional journals

1. Fediv I.S., Stepova K.V., Konanets R.M. (2022). Influence of the modification method on the sorption properties of clinoptilolite. *Bulletin of Lviv State University of Life Safety*, 26, 14-19. <https://doi.org/10.32447/20784643.26.2022.02>

*The applicant conducted experimental studies of content of investigated samples.*

### Conference abstracts

1. Konanets R.M., Stepova K.V. Purification of subterranean waters by natural sorbents. *All-Ukrainian scientific-practical conference dedicated to the 25th anniversary of the Department of Ecology and Biological Education of Khmelnytsky National University "Podilski readings. Environmental Protection, Conservation of*

*Biotic and Landscape Diversity, Science Education: Problems, Prospects, Solutions". Khmelnytskyi, KhNU, 2021. Section 3. pp. 126-127.*

2. Konanets R.M., Stepova K.V. Microwave irradiated bentonite clays - sorbents for the extraction of ferrous ions from wastewater. *IV International scientific and practical conference "Environmental safety as a basis for sustainable development of society. European experience and prospects"* Lviv, Lviv State University of Railway Engineering, 2021. Section 2. pp. 46-48.

3. Konanets R.M., Stepova K.V. Analysis of sorption properties of clays in the context of water purification contaminated with heavy metal ions. *6th International Youth Congress "Sustainable Development: Environmental Protection. Energy saving. Balanced use of natural resources"*. Lviv, Lviv National University, 2021. pp. 60.

4. Stepova K.V., Sysa L.V., Popovych V.V., Konanets R.M. Microwave treated bentonite as adsorbent of  $\text{Fe}^{3+}$ . *International Scientific and Practical Conference "Problems of Emergency Situations"*. Kharkiv, National University of Civil Defense, 2021. pp. 339 - 340.

5. Fediv I.S., Konanets R.M., Stepova K.V. Analysis of methods of subterranean water purification. *All-Ukrainian scientific and practical conference with international participation "Actual problems of fire safety and emergency prevention in the present conditions"*. Lviv, LSULS, 2022. pp. 385 - 389.

6. Stepova K.V., Fediv I.S., Konanets R.M. Ways of reforming environmental behavior within the framework of the European Green Deal in order to achieve sustainable development goals. *Scientific and practical conference "The impact of climate change on the development of Rivne region"*. Rivne, 2022. C. 121 - 123.

7. Fediv I.S., Stepova K.V., Konanets R.M. The use of modified clay minerals and zeolites for the adsorption of heavy metals and phosphates from wastewater. *First Winter Readings in Synihora "Nature Protection in the Context of Energy and Environmental Security of Ukraine"*. Stara Huta, National Park "Synihora", 2023. pp 97 - 100.

8. Fediv I.S., Konanets R.M., Stepova K.V., Kuzyk A.D. Study of sorption properties of clinoptilolite and glauconite for use as fillers for purification systems. *Scientific forum "Counteraction to terrorist acts in the urban environment"*. Kyiv, 2023. pp. 293 - 296.

9. Konanets R.M., Stepova K.V., Fediv I.S. The use of natural sorbents in water treatment processes. *"International scientific conference "MININGMETALTECH 2023 - The mining and metals sector: integration of business, technology and education"*. Riga, 2023. pp. 222 - 224.

### **Chapter of the collective monograph**

1. Konanets R.M., Stepova K.V., Fediv I.S. Critical review of methods of adsorption treatment of subterranean waters. *"Ecologistics - improving landfill management in Lviv region"*. Warsaw, Main Fire Service School, 2021. pp. 169 - 181.

## ЗМІСТ

|                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| АНОТАЦІЯ                                                                                                               | 2  |
| SUMMARY                                                                                                                | 8  |
| ЗМІСТ                                                                                                                  | 14 |
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ                                                                                   | 17 |
| ВСТУП                                                                                                                  | 18 |
| РОЗДІЛ 1. КРИТИЧНИЙ ОГЛЯД МЕТОДІВ ВИЛУЧЕННЯ<br>ВАЖКИХ МЕТАЛІВ З ВОД ТА ҐРУНТІВ                                         | 24 |
| 1.1. Огляд технологій очищення вод від важких металів методами<br>ex-situ                                              | 24 |
| 1.1.1. Видалення важких металів за допомогою зворотного<br>осмосу                                                      | 25 |
| 1.1.2. Видалення важких металів за допомогою біологічних<br>методів очистки                                            | 26 |
| 1.1.3. Видалення важких металів за допомогою хімічних<br>методів очистки                                               | 26 |
| 1.1.4. Видалення важких металів за допомогою процесів<br>фільтрації та коагуляції                                      | 26 |
| 1.1.5. Видалення важких металів за допомогою іонного обміну                                                            | 27 |
| 1.1.6. Видалення важких металів за допомогою адсорбції                                                                 | 27 |
| 1.2. Огляд технологій очищення вод від важких металів методами in-<br>situ на прикладі проникних адсорбційних бар'єрів | 29 |
| 1.2.1. Матеріали, що використовуються як адсорбційні<br>середовища у ПАБ                                               | 31 |
| 1.2.2. Вилучення свинцю на ПАБ                                                                                         | 32 |
| 1.2.3. Вилучення міді на ПАБ                                                                                           | 34 |
| 1.3. Природні мінерали як адсорбенти важких металів                                                                    | 35 |
| 1.3.1. Технології покращення сорбційної здатності<br>клинотилоліту                                                     | 37 |
| 1.3.2. Технології покращення сорбційної здатності глауконіту                                                           | 39 |
| Висновки до розділу 1                                                                                                  | 42 |

|                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ЗАБРУДНЕННЯ ВОД ВНАСЛІДОК ГІРНИЧОДОБУВНОЇ ДІЯЛЬНОСТІ ТА БОЙОВИХ ДІЙ | 43 |
| 2.1. Вплив видобутку корисних копалин на навколишнє середовище                               | 43 |
| 2.1.1. Вплив на агропромислові території та продовольчу безпеку                              | 47 |
| 2.1.2. Вплив видобутку корисних копалин на якість ґрунтів                                    | 48 |
| 2.1.3. Вплив видобутку корисних копалин на якість води                                       | 50 |
| 2.1.4. Вплив видобутку корисних копалин на рослинність                                       | 52 |
| 2.2. Забруднення важкими металами як наслідок бойових дій                                    | 54 |
| 2.2.1. Фізичний вплив бойових дій на стан ґрунтів                                            | 55 |
| 2.2.2. Хімічний вплив військової діяльності на ґрунти                                        | 56 |
| 2.2.3. Огляд впливу збройних конфліктів на довкілля                                          | 57 |
| 2.2.4. Поточний стан забруднення територій в зоні бойових дій в Україні                      | 60 |
| Висновки до розділу 2                                                                        | 62 |
| РОЗДІЛ 3. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ                                                       | 64 |
| 3.1 Характеристика забруднюючих речовин                                                      | 64 |
| 3.1.1 Мідь у стічних водах                                                                   | 64 |
| 3.1.2 Свинець у стічних водах                                                                | 65 |
| 3.2 Характеристика природних сорбційних матеріалів                                           | 66 |
| 3.2.1 Характеристика клиноптилоліту                                                          | 66 |
| 3.2.2 Характеристика глауконіту                                                              | 68 |
| 3.3 Методики експериментальних досліджень                                                    | 70 |
| 3.3.1. Підготовка зразків до аналізу                                                         | 70 |
| 3.3.2. Методика модифікування                                                                | 70 |
| 3.3.3. Визначення концентрації важких металів                                                | 70 |

|                                                                                                  |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.3.4. Визначення складу та структури експериментальних зразків сорбційних матеріалів            | 70  |
| 3.3.5. Методика визначення точки нульового заряду                                                | 71  |
| 3.3.6. Методика дослідження сорбції у статичних умовах                                           | 71  |
| 3.3.7. Методика дослідження кінетики сорбції                                                     | 73  |
| 3.3.8. Методика дослідження сорбції у динамічних умовах                                          | 75  |
| Висновки до розділу 3                                                                            | 77  |
| <b>РОЗДІЛ 4. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТА СОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПРИРОДНИХ СОРБЕНТІВ</b> | 79  |
| 4.1 Рентгенофазовий аналіз                                                                       | 79  |
| 4.2. Рентгенофлуоресцентний аналіз                                                               | 80  |
| 4.3. Скануючий електронний мікроскоп                                                             | 84  |
| 4.4. Площа питомої поверхні                                                                      | 87  |
| 4.5. рН і точка нульового заряду                                                                 | 88  |
| 4.6. Результати дослідження статичної сорбції                                                    | 90  |
| 4.6.1. Дослідження сорбції іонів $\text{Cu}^{2+}$                                                | 90  |
| 4.6.2. Дослідження сорбції іонів $\text{Pb}^{2+}$                                                | 98  |
| 4.7. Кінетичні дослідження адсорбції важких металів на природних мінералах                       | 103 |
| 4.7.1. Кінетика адсорбції іонів $\text{Pb}^{2+}$                                                 | 103 |
| 4.7.2. Кінетика адсорбції іонів $\text{Cu}^{2+}$                                                 | 107 |
| 4.8. Дослідження сорбційних властивостей клиноптилолітових зразків у динамічних умовах           | 110 |
| 4.9. Пропозиції по застосуванню досліджених матеріалів                                           | 112 |
| Висновки до розділу 4                                                                            | 115 |
| <b>ВИСНОВКИ</b>                                                                                  | 117 |
| <b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b>                                                                | 119 |
| <b>ДОДАТКИ</b>                                                                                   | 150 |

## **ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ**

БЕТ – Брунауер-Еммет-Теллер

ГДК – граничнодопустима концентрація

Г\_НВЧ – НВЧ-опромінений глауконіт

Г\_прир – природний глауконіт

Г\_терм – прожарений глауконіт

К\_НВЧ – НВЧ-опромінений клиноптилоліт

К\_прир – природний клиноптилоліт

К\_терм – прожарений клиноптилоліт

НВЧ-випромінювання – надвисокочастотне випромінювання

ПАБ – проникний адсорбційний бар'єр

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія

PFO – модель псевдопершого порядку

PSO – модель псевдодругого порядку

## ВСТУП

### **Обґрунтування вибору теми дослідження.**

Внаслідок активного використання земель, розвитку промисловості та, як наслідок, нагромадження великої кількості відходів, у навколишнє середовище потрапляє велика кількість потенційно токсичних елементів, зокрема важких металів. Порівняно з органічними забруднювачами, важкі метали є особливо шкідливими речовинами, оскільки вони біологічно не розкладаються і, разом з тим, мають здатність до акумулювання в живих організмах. Ці стійкі речовини також можуть потрапляти у харчові ланцюги через воду та пов'язані з нею організми в екосистемах.

Видобуток корисних копалин призводить до утворення величезної кількості відходів, що не підлягають переробці та складуються на відкритих територіях, займаючи значні площі родючих земель. Однак це не єдина проблема, що створюється гірничодобувними підприємствами. Такого роду відходи містять потенційно токсичні елементи у концентраціях, достатніх для створення тривалої загрози забруднення прилеглих територій. Наразі не існує системного підходу до вирішення проблеми поводження з відвалами шахт, окрім рекультивації.

З початком повномасштабного вторгнення у 2022 році на значній частині території України виникли ділянки, забруднені відходами бойових дій, які містять окрім іншого іони таких важких металів як  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Pb}^{2+}$ . Як показують дослідження територій збройних конфліктів у Перській затоці, Іспанії, Франції, Кореї та ін., таке забруднення зберігається протягом десятиліть і створює загрозу для існування екосистем та здоров'я людей.

Серед основних способів видалення потенційно токсичних речовин виділяють адсорбцію та іонний обмін як найбільш ефективні методи очищення завдяки ряду переваг, а саме відносній простоті та високій ефективності порівняно з іншими методами. Однак застосування цих методів обмежується вартістю, доступністю та безпечністю сорбційних матеріалів. Тому

використання природних мінералів для очищення рідких та газових середовищ є популярним рішенням даної проблеми. Однак ці матеріали поступаються у ефективності таким відомим адсорбентам як активоване вугілля чи кремнезем, тому триває пошук шляхів збільшення сорбційної здатності природних мінералів за допомогою фізичних і хімічних процесів.

Таким чином, пошук шляхів зменшення екологічної небезпеки, що створюється присутністю важких металів у навколишньому середовищі, створення нових екологічно безпечних поглиначів, здатних ефективно очищати та запобігати їх поширенню, є актуальним завданням та потребує подальшого вивчення.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота відповідає науковому напрямку кафедри екологічної безпеки Навчально-наукового інституту цивільного захисту Львівського державного університету безпеки життєдіяльності. Робота виконувалася у відповідності до науково-дослідної роботи "Зменшення екологічного навантаження, що створюється внаслідок попадання важких металів та миючих засобів у навколишнє середовище " (номер державної реєстрації – 0121U111559), а також науково-дослідної роботи "Техногенно-екологічна безпека породних відвалів вугільних шахт, полігонів твердих побутових відходів та пірогенно трансформованих територій " (номер державної реєстрації – 0121U113363).

#### **Мета і завдання дослідження.**

**Мета роботи** полягала у підвищенні екологічної безпеки регіонів, що зазнали забруднення важкими металами внаслідок гірничодобувної діяльності та бойових дій шляхом запровадження технологій адсорбційного очищення стічних вод за допомогою термічно оброблених або НВЧ-опромінених природних мінералів, а саме клиноптилоліту та глауконіту. Для досягнення цієї мети були поставлені такі **завдання**:

- провести аналіз існуючих технологій та методів вилучення важких металів зі стічних вод;

- дослідити аспекти впливу гірничодобувної діяльності та бойових дій на стан ґрунтів і водних об'єктів;

- обґрунтувати вибір природних мінералів та технологій їх модифікування для очищення води від іонів важких металів, а саме  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Pb}^{2+}$ ;

- дослідити склад та структуру природного клиноптилоліту і глауконіту та виявити зміни, які в них виникають внаслідок термообробки та НВЧ-опромінювання;

- встановити статичну адсорбційну ємність досліджуваних зразків щодо іонів  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Pb}^{2+}$  та здійснити математичне моделювання процесу поглинання за допомогою моделей ізотерм адсорбції;

- визначити кінетичний механізм і закономірності поглинання іонів  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Pb}^{2+}$  в рамках існуючих теоретичних моделей;

- дослідити динаміку поглинання іонів  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Pb}^{2+}$  у нерухомому шарі клиноптилоліту;

- запропонувати способи застосування досліджуваних зразків для очищення стічних вод від іонів важких металів із врахуванням їх адсорбційних та експлуатаційних властивостей.

**Об'єкт дослідження:** забруднення природних вод важкими металами внаслідок антропогенної діяльності.

**Предмет дослідження:** метод адсорбційного очищення водних середовищ від іонів важких металів природними мінералами.

**Методи дослідження.** Структуру синтезованих сорбентів та вихідної сировини досліджували методами рентгенофазового та рентгенофлуоресцентного аналізів, електронної мікроскопії. Площу питомої поверхні визначали методом газової адсорбції. Для аналізу складу розчинів використовували метод прямої потенціометрії. Теоретичні розрахунки та обробку експериментальних даних виконували в рамках відомих математичних моделей за допомогою комп'ютерної техніки та ліцензійного спеціального програмного забезпечення.

## **Наукова новизна отриманих результатів**

### *Вперше*

встановлено особливості впливу високотемпературної обробки та НВЧ-стимулювання на структуру та склад клиноптилоліту та глауконіту.

доведено перспективність застосування термічно та НВЧ-оброблених клиноптилоліту та глауконіту для очищення води від іонів  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Pb}^{2+}$ .

встановлено механізм і закономірності поглинання іонів  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Pb}^{2+}$  природними і модифікованими зразками на основі клиноптилоліту та глауконіту.

### *Набуло подальшого розвитку:*

методи адсорбційного очищення стічних вод від іонів важких металів природними сорбентами, а саме клиноптилолітом та глауконітом;

способи вдосконалення матеріалів для створення адсорбційних бар'єрів у ґрунті.

## **Практичне значення отриманих результатів**

Отримані результати досліджень можуть бути використані для проектування захисних бар'єрів з метою запобігання потраплянню важких металів із зон забруднення у водні об'єкти, а також для розробки установок адсорбційного очищення стічних вод від важких металів.

Наукові та практичні результати дисертаційної роботи були впроваджені у навчальний процес для здобувачів спеціальності 101 «Екологія» першого (бакалаврського) рівня вищої освіти у програмі лекційного курсу дисципліни «Інженерна екологія», «Техноекологія», в дисципліні «Теоретичні основи очищення стічних вод», а також в програмі практичних занять цих курсів. В практичній діяльності результати досліджень впроваджені станцією технічного обслуговування (ФОП Павлюк Р.П.) на етапі очищення стічних вод підприємства, а також підприємством, яке займається проектуванням і монтажем систем водопостачання та водовідведення (ТзОВ «Інтеркоппром»).

**Особистий внесок здобувача.** У процесі роботи над дисертацією здобувачем особисто здійснено аналітичний огляд літературних джерел за темою дослідження, змонтовано установку для проведення досліджень у динамічному

режимі, підготовлено та взято участь у проведенні лабораторних досліджень, систематизовано результати досліджень та проведено на їх основі математичне моделювання, запропоновано способи використання досліджуваних матеріалів з метою покращення екологічної ситуації на забруднених територіях.

Постановка мети, завдань, обговорення методик, результатів досліджень та запропонованих заходів з покращення екологічної ситуації у місцях складування відходів гірничодобувної промисловості, а також в зонах бойових дій, формулювання науково обґрунтованих висновків проводились під керівництвом к.т.н., доц. Катерини Степової та д. с.-г. н., проф. Андрія Кузика.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідалися на таких конференціях: Всеукраїнська науково-практична конференція, присвячена 25-річчю кафедри екології та біологічної освіти Хмельницького національного університету «Подільські читання. Охорона довкілля, збереження біотичного та ландшафтного різноманіття, природнича освіта: проблеми, перспективи, рішення». Хмельницький, ХНУ, 2021; IV Міжнародна науково-практична конференція «Екологічна безпека як основа сталого розвитку суспільства. Європейський досвід і перспективи.». Львів, ЛДУ БЖД, 2021; 6-й Міжнародний молодіжний конгрес «Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування». Львів, НУ «Львівська політехніка», 2021. Міжнародна науково-практична конференція «Проблеми надзвичайних ситуацій». Харків, НУ ЦЗ, 2021; Всеукраїнська науково-практична конференція з міжнародною участю «Актуальні проблеми пожежної безпеки та запобігання надзвичайним ситуаціям в умовах сьогодення». Львів, ЛДУ БЖД, 2022; Науково – практична конференція «Вплив зміни клімату на розвиток Рівненської області». Рівне, 2022; Перші Зимові читання в Синьогорі «Охорона природи в контексті енергетичної та екологічної безпеки України». Стара Гута, НА НУ Національний природний парк "Синьогора", 2023; Науковий форум «Протидія терористичним актам у міському середовищі». Київ, 2023;

International scientific conference «MININGMETALTECH 2023 – The mining and metals sector: integration of business, technology and education». Рига, 2023.

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 14 наукових праць, серед яких: 2 статті у журналах, які реферується у міжнародній наукометричній базі SCOPUS; 1 стаття у фаховому виданні України та 1 стаття у іноземному науковому журналі; 9 тез доповідей на наукових конференціях різних рівнів; 1 розділ у колективній монографії.

**Структура та обсяг дисертаційної роботи.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 4 розділів, висновків, списку використаної літератури та додатків. Матеріали роботи викладено на 158 сторінках машинописного тексту, ілюстровано 24 рисунками, текст містить 9 таблиць, у бібліографії наведено 247 літературних джерел; дисертація містить 9 сторінок додатків.

## РОЗДІЛ 1

### КРИТИЧНИЙ ОГЛЯД МЕТОДІВ ВИЛУЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ З ВОД ТА ҐРУНТІВ

Підземні води мають важливе значення для повсякденного життя людини в різних сферах – від сільськогосподарського зрошення та питного водопостачання до промислового виробництва. Наприклад, понад 2,5 мільярда людей використовують підземні води як основне джерело питної води [1]. Темпи видобутку підземних вод значно зросли з 1960 року (312 км<sup>3</sup>/рік) до 2000 року (734 км<sup>3</sup>/рік) у глобальному масштабі [2]. Однак якість глобальних ресурсів підземних вод опинилася під загрозою через забруднення токсичними важкими металами та іншими хімічними компонентами, які здебільшого походять з антропогенних джерел, таких як промислова та гірничодобувна діяльність [3, 4]. Наприклад, понад 100 мільйонів жителів зазнали впливу забруднення підземних вод миш'яком у східних частинах Південної Азії [5, 6], США [7, 8] та Китаю [9], що призвело до "найбільшого масового отруєння в історії людства" [10]. Епідеміологічні дослідження також пов'язують важкі метали, такі як Cd, Cr, зі збільшенням поширеності таких захворювань, як гіперкератоз; захворювання периферичних судин; рак шкіри, легенів і сечового міхура; діабет; анемія; і розлади імунної, нервової та репродуктивної систем. [11].

Для зменшення забруднення важкими металами було розроблено різноманітні технології, що включають відкачування та очищення для великомасштабних забруднень підземних вод реабілітацією *ex situ* [12], а також технологію проникного адсорбційного бар'єру (ПАБ) для реабілітації *in situ* [13].

#### **1.1. Огляд технологій очищення вод від важких металів методами *ex situ***

За рахунок оновлення, модифікації та реалізації новітніх і сміливих рішень у методах очистки стічних вод, вдається очистку зробити більш доступною та ефективнішою, у зв'язку з чим питання модифікації та вивчення даного аспекту

не втрачає актуальності. Таким чином оновлюючи технології з'являється можливість вирішити одну із світових проблем, таку як забруднення вод світового океану в цілому, та впровадити технології у промисловості для того, щоб забруднені води не лише очищувались, а одразу було можливо оптимізувати процес і за допомогою технологій одразу знижувати рівень забруднення води до допустимого [14].

У очищенні стоків використовуються різні технології, і їх застосування залежить від природи домішок та якості очищення. Основні методи очистки розділені на дві групи, а саме: активна і пасивна очистка. Відтак до пасивних методів відноситься відстоювання, адсорбція, активними вважаються ті, де необхідно застосування енергії та додавання хімікатів, ці дві групи в свою чергу розділяються за більш вузькими характеристиками отже, нижче більш детально розглянемо сучасні методики.

#### **1.1.1. Видалення важких металів за допомогою зворотного осмосу**

Зворотний осмос використовується протягом багатьох років, основні забрудники вод, від яких даний метод очищує на 99,8% це: віруси, бактерії, метали на рівні залишків [15]. Мембранні технології з використанням зворотного осмосу останнім часом використовують і у промислових масштабах очистки, відтак під тиском можна очищувати і підтериконові води, варто зауважити, що ефективність цієї технології, без сумніву, може навіть очистити шахтну воду до потреб питної води [16].

Очистка відбувається за рахунок різниці тисків рідин по обидві сторони мембрани. Очистка є високоефективною щоправда складною у своїй реалізації за рахунок дорогої вартості обладнання, обслуговування та складності самого процесу [17].

### **1.1.2. Видалення важких металів за допомогою біологічних методів очистки**

Основними забрудниками, які вилучаються з вод за допомогою біологічних методів є фосфати, нітрати. Метод очистки складається з етапів, на кожному з яких вилучаються ті чи інші сполуки. Питання біологічної очистки вивчається, та дослідники постійно працюють над її покращенням, відповідно одним із важливих моментів є необхідність повторного доочищення забруднених вод, адже після проходження всіх етапів не вдається отримати необхідний ступінь вилучення, так для прикладу при вивченні очистки від ванадію біологічними методами було встановлено, що він майже не розкладається у сформованих умовах, тому даний метод не є універсальним, але в свою чергу лишається достатньо складним для реалізації та високовартісним.

### **1.1.3. Видалення важких металів за допомогою хімічних методів очистки**

Для стічних вод, підтериконових вод та інших забруднених в технічних процесах вод використовуються хімічні методи очищення. Їх реалізація передбачає додавання хімічних реагентів, та в подальшому відокремлення осаджених твердих частинок від води. Зазначимо, що здебільшого процес хімічного очищення поєднується з процесом флотації, в якому за рахунок утворення бульбашок забрудники прилипають до бульбашки кисню та відділяються від рідини. Але необхідна ефективність очистки досягається лише при повторному очищенні або при комбінуванні хімічного методу з біосорбцією, недоліком даного рішення є необхідність суттєвих затрат на великі площі, де має проходити процес та необхідність вирішення проблеми з утвореним осадом [18].

### **1.1.4. Видалення важких металів за допомогою процесів фільтрації та коагуляції**

Для видалення твердих частинок, що є візуально помітними, із забрудненої води, використовують фізичні методи очистки. Відтак переважно завжди коагуляція передує процесу фільтрації і загалом ці процеси можна вважати

нероздільними [19]. Дані методи також часто використовуються для видалення осаду у процесі адсорбції, зокрема для вилучення миш'яку [20]. Авторами заявлено, що коагуляція селену мало ефективна на відміну від урану, радію, торію та інших моно- та двовалентних іонів, що лишаються у підтериконових водах від урановидобувної промисловості.

#### **1.1.5. Видалення важких металів за допомогою іонного обміну**

Процес іонного обміну застосовується для видалення іонних забруднень у промислових, стічних та підземних водах. Даний метод передбачає застосування аніонів і катіонів або іонообмінних мембран, які приєднують до себе і відділяють забрудники. Проблема даного методу полягає у тому, що забруднення біологічного характеру та ряд інших не дозволяються проводити очистку, а як відомо, переважно всі забруднені води мають в собі ряд полютантів різного походження, за рахунок своєї не універсальності даний метод не можливо вважати оптимальним.

#### **1.1.6. Видалення важких металів за допомогою адсорбції**

Адсорбція – це поверхневий процес, в процесі якого, на поверхні сорбентів – твердих речовин акумулюються забрудники з газового або рідкого середовища утворюючи міцні зв'язки. Сорбційні процеси є максимально ефективними, адже вони застосовуються для різних цілей, вилучення різних полютантів та є економічно вигідними.

Основними вимогами до адсорбенту є висока стійкість, висока поверхнева здатність та виразна чітка структура пор, що дозволяє приєднувати полютанти до себе вилучаючи їх із розчину [21].

Адсорбція може використовуватись при очищенні підтериконових вод для видалення металів навіть на рівні залишків; процес високоефективний і для очистки вод з низькою концентрацією металів. Як згадувалося вище, продуктивність будь-якого процесу адсорбції залежить від вибору сорбенту, і

найчастіше ефективно використовуються активоване вугілля, сорбенти на основі полімерів, бентонітів [22], цеоліту, клиноптилоліту [14].

Оскільки проблема забруднення вод важкими металами невпинно зростає, відповідно методи очищення та новітні технології, що сприяють зменшенню негативного впливу на навколишнє природне середовище, продовжують розвиватись. Відповідно до стандартів, а саме зважаючи на них очистка вод передбачає досягнення допустимої концентрації збудників, що можливо реалізувати використовуючи природні сорбенти. Відтак в роботі авторами [23] було досліджено сорбційні властивості цеолітів і доведено, що метод адсорбції є перспективним і доречним методом через його нескладність, швидкість, надійність та економічність [24]. За останні кілька років було доведено, що цеоліти є ефективними для усунення забруднення, особливо іонів важких металів. Цеоліти гідратовані алюмосилікати лужноземельних металів утворюють мікропористі структурні групи мінералів, що складаються з  $\text{SiO}_4$  та  $\text{AlO}_4$  на основі тетраедрів, що спричиняють явища просторової взаємодії [23].

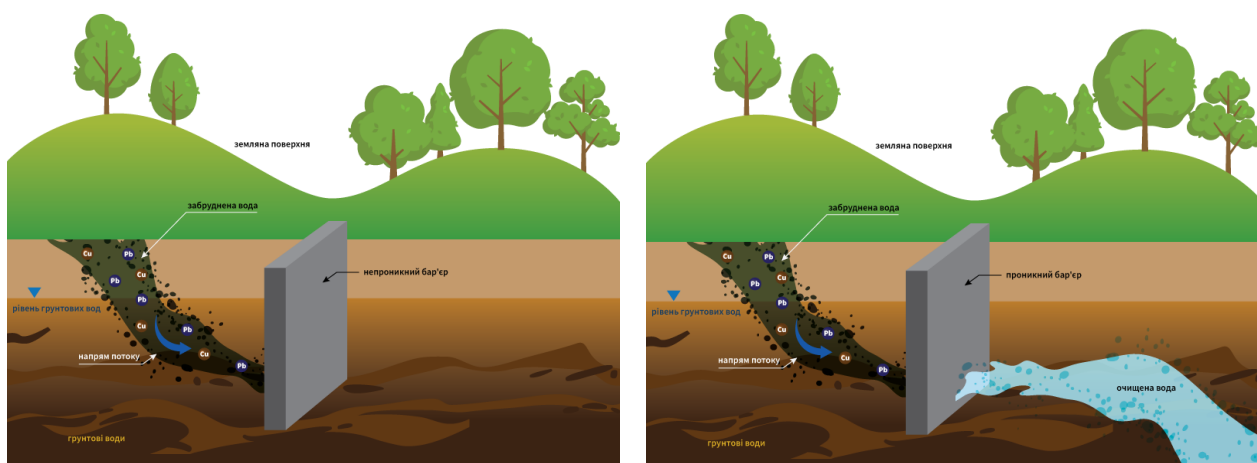
Для видалення заліза з промислових забруднених вод з різними ступенями вилучення, було отримано такий результат: екстракція – 80% очищення, фільтрація активованим вугіллям – 75–90%, адсорбційне окиснення – 84–92%, електрокоагуляція (ЕС) – 95–99%, підземний метод вилучення заліза - > 50%, гранульований фільтр -80–90%, іонний обмін – 90% та окиснення/фільтрація – 80–90%, [25]. Зважаючи на це, варто відмітити, що у відношенні ціна – якість, найоптимальнішим методом очистки є адсорбція, за рахунок своєї низької вартості та ефективності, варто зауважити, що якість очищення є кращою при модифікуванні сорбентів.

## **1.2. Огляд технологій очищення вод від важких металів методами *in situ* на прикладі проникних адсорбційних бар'єрів**

Проникні адсорбційні бар'єри (ПАБ) - це системи пасивної рекультивації, спеціально призначені для відновлення забруднених підземних вод. Технологія включає в себе риття траншеї на шляху протікання ґрунтових вод і заповнення її проникним сорбційним матеріалом [26]. Коли забруднені підземні води проходять через ПАБ, забруднюючі речовини взаємодіють з активним матеріалом в ПАБ і затримуються у ньому. При проектуванні ПАБ природа забруднюючих речовин повинна бути врахована при виборі сорбційного матеріалу. Для органічних забруднень можна використовувати активоване вугілля або оксид заліза (II). Органічні забруднення затримуються завдяки пористій структурі активованого вугілля. Швидкість потоку підземних вод і швидкість поглинання забруднювачів з адсорбентом є вирішальними факторами для вибору ширини бар'єру. Ґрунтові води повинні перебувати в ПАБ достатній період часу для повного видалення забруднюючих речовин. Основними перевагами ПАБ є стабільна робота протягом тривалого часу і дуже низька вартість інвестицій та обслуговування. Для підвищення ефективності процесу його можна комбінувати з електрокінетичним відновленням. У роботі [27] застосовано комбіновану технологію для відновлення зразка ґрунту, забрудненого перхлоретиленом. Активний матеріал ПАБ складався з наночастинок заліза та цинку, де відбувалося дехлорування перхлоретилену наночастинками заліза та цинку. Однак, оксид та гідроксиди заліза, що утворюються як продукти процесу, обмежували активність ПАБ та його експлуатаційний ресурс. Однак протони, що генеруються на катоді, розчиняли гідроксид заліза покращуючи активність і тривалість роботи ПАБ [27]. У статті [28] автори використовували електрокінетику в поєднанні з ПАБ для відновлення ґрунтів і підземних вод, забруднених тетрахлоретиленом. Як сорбційний матеріал вони використовували суміш піску і матеріалу, який вони назвали розпилювальним шлаком (складався з суміші оксидів Si, Fe, Ca і Al). В

результаті дослідження було видалено 90% тетрахлоретилену, демонструючи придатність цієї технології *in situ* для дезактивації ґрунтів.

Принцип роботи технології ПАБ полягає в розміщенні захисної стінки, заповненої матеріалом для видалення, перпендикулярно до потенційної траєкторії руху забруднених підземних вод. Оскільки смуга забруднення пасивно мігрує через середовище під впливом природного гідравлічного градієнта, забруднюючі речовини вступають в реакцію з матеріалом, що видаляється, що призводить або до їх трансформації в менш шкідливі сполуки, або до їх фіксації на сорбційному матеріалі [29, 30]. Два поширені типи конфігурацій адсорбційних бар'єрів для польового застосування (рис.1.1) – це конструкція затвірна і з безперервним потоком [31, 32] .



а

б

Рисунок 1.1. Конструкції адсорбційних бар'єрів (Google): а – непроникний; б – з безперервним потоком.

Активне середовище являє собою наповнювач в ПАБ. Ефективність цього середовища залежить від наповнювача, який реагує із забруднювачами з метою перетворення їх на нетоксичні та стабільні види або закріплення на наповнювачі. Вибір і використання матеріалів здебільшого залежать від забруднювачів і

пов'язаних з ними механізмів, хоча гідрогеологічні фактори, такі як рН, іонна сила і співіснуючі іони, іноді є обмежувальними факторами для застосування такого матеріалу. Зокрема, проникність поглинального середовища повинна бути більшою або дорівнювати проникності навколишнього водоносного горизонту [33].

Ефективна реакція поглинального середовища в ПАБ є критично важливою для видалення важких металів з підземних вод. Технологія очищення за допомогою ПАБ застосовується вже майже два десятиліття. Залізо та споріднені матеріали [34, 35], природні мінерали [36, 37], органічні полімери/вуглецеві матеріали [38, 39], промислові матеріали [40, 41] та мікроби [42], як відомо, мають відмінний дезактиваційний ефект щодо видалення важких металів з підземних вод.

### **1.2.1. Матеріали, що використовуються як адсорбційні середовища у ПАБ**

Розробка нових матеріалів може надати ще одну можливість для використання ПАБ для усунення конкретних екологічних проблем або адаптації до більш складних умов у підземних водах. Інноваційні мінеральні матеріали є популярними для одноразової обробки у ПАБ. У роботі [43] досліджували потенційне використання старого бетону як реактивного бар'єру для очищення води, забрудненої шахтними відходами. Вони виявили, що ефективність видалення Al, Fe, Mn, Co і Ni становить 75%, 98%, 99%, 94% і 95% відповідно. Висока швидкість відновлення кислот і видалення металів бетоном пояснюється розчиненням портландиту, який є типовим компонентом бетону, а домінуючим механізмом видалення металів, швидше за все, є осадження гідроксидів металів. Останнім часом відновлені матеріали з відходів застосовують у реакційноздатних середовищах для зменшення концентрації забруднюючих речовин або зміни їхнього стану, мінімізуючи та утилізуючи при цьому відходи. Автори дослідження [44] застосували шлак конвертерної печі з киснем у низькопроникних бар'єрах як для локалізації, так і для очищення токсичних

фільтратів, і результати показали, що використання шлаку конвертерної печі збільшує час поглинання забруднюючих речовин, покращуючи конструктивні можливості бар'єрів з низькою і високою провідністю і збільшуючи життєвий цикл реактивного середовища. У дослідженні [41] використовували недорогий і доступний шлам водоочисних споруд для очищення підземних вод, забруднених Pb(II). Результати показали, що цей матеріал можна ефективно застосовувати в ПАБ з процесами осадження/співосадження. У роботі [45] запропонували нову стратегію для ефективного і незворотного видалення Cd (II) шляхом утворення стабільного твердого розчину з використанням ZnS. Результати показали, що нано-ZnS має здатність до поглинання Cd (II) приблизно 400 мг/г при високій хімічній стабільності. Вищезгадані нові матеріали, що з'явилися нещодавно, показують, що природні мінеральні матеріали та тверді промислові відходи є двома домінуючими типами матеріалів, що використовуються для вилучення важких металів з водних розчинів, які застосовуються в системі ПАБ останнім часом. Однак складні компоненти мінеральних і промислових матеріалів можуть сприяти ризику вторинного забруднення, наприклад, підвищенню твердості лужних мінеральних матеріалів. Стабільність кінцевого продукту та здатність до поглинання є критично важливими чинниками, які слід враховувати при дослідженні нових матеріалів.

### 1.2.2. Вилучення свинцю на ПАБ

Свинець (Pb) має атомний номер 82, а іонний радіус  $Pb^{2+}$  становить 120 пм, що може бути враховано при визначенні діаметру пор адсорбційного матеріалу через те, що здатність до іонного обміну металів тісно пов'язана з розміром гідратованих іонів при одній і тій же валентності металу. Адсорбція, осадження, поверхневе комплексоутворення, іонний обмін і відновлення застосовуються для видалення свинцю з підземних вод за допомогою вільного заліза, причому процеси адсорбції, осадження і комплексоутворення є більш важливими і ефективними для іммобілізації забрудника. Велика поверхня вільного заліза, адсорбція на оксидах заліза або мінерального матеріалу, сульфідів, або

відновлення сульфату, фосфату гідроксиапатиту, функціональної групи органічних полімерів, а також іонний обмін на цеоліті або іонообмінній смолі широко застосовувалися для іммобілізації свинцю і показали відмінні результати вилучення свинцю. У роботі [46] дослідники виготовили композит цеоліту і нанорозмірного заліза для вилучення Pb з води, і результати показали, що ємність такого матеріалу становить приблизно 806 мг Pb(II)/г завдяки процесу адсорбції та відновленню частини Pb(II) до Pb (0). Після іммобілізації на поглиначі кількість вимитого водою Pb(II) та екстрагованого  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  була низькою, що свідчить про низьку біодоступність Pb(II), поглинутого композитом. Як зазначалося вище, композит на основі заліза не тільки має різні механізми відновлення металів, але й демонструє відмінну здатність до вилучення, порівняно з чистим залізом, що робить його більш придатним для практичного застосування в ПАБ. У роботі [47] досліджено використання двох різних мікропористих матеріалів, природного цеоліту під назвою клиноптилоліт і полімерної хелатуючої смоли, для зменшення концентрації Pb(II), Cd(II) і Ni(II). Вони виявили, що і клиноптилоліт, і смола мають досить високу ефективність в адсорбції іонів металів з рідкої фази, а також в іонному обміні за допомогою клиноптилоліту і комплексоутворенні за участю смоли. Гідроксиапатит також використовувався як альтернативний реактивний матеріал для видалення Zn (II), Pb (II), Cd (II) і Cu (II); він вивільняє фосфати для підвищення рН до 6,5-7 і осадження цільових металів фосфатами, такими як  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}(\text{s})$ ,  $\text{Cd}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}(\text{s})$  [48, 49]. Аналогічно, у [50] застосували мінеральну суміш, що складається з пемзи, перліту і вапна у ваговому співвідношенні 2 : 1 : 2 для використання як ефективного реагентного середовища для видалення Pb(II), з ефективністю видалення 99,9%. Слід зазначити, що проникність реагентів була відносно сталою протягом 53 днів безперервних експериментів, що свідчить про те, що згадані суміші мають достатню ефективність у підтримці гідравлічної провідності ПАБ. Таким чином, мінеральні матеріали виявилися корисними для підтримання відмінної пористої структури для всього реактивного середовища в ПАБ. Мікроби також використовуються для зменшення забруднення підземних

вод Pb(II) і Cd(II), а також для контролю сульфатів. Наприклад, у дослідженні [40] успішно реалізували очищення від Pb і Cd шляхом осадження PbS і CdS за участю бактерій. Можна зробити висновок, що процес іммобілізації зазвичай розглядається для очищення підземних вод від свинцю за допомогою ПАБ. Однак, процеси іммобілізації свинцю можна розділити на два типи: 1) тимчасова іммобілізація; 2) постійна іммобілізація. Тимчасова іммобілізація, така як адсорбція та іонний обмін, не супроводжується зміною форми металу в розчині, і, як правило, є зворотним процесом, що потребує регенерації або заміни реагентів у часі. В той час як постійна іммобілізація, така як осадження, комплексоутворення і відновлення, передбачає зміну рухомих форм на стабільні, наприклад, з водорозчинного стану на осадовий, що зазвичай призводить до втрати гідравлічної провідності і потребує регулярної заміни або регенерації реагентів.

### **1.2.3. Вилучення міді на ПАБ**

Мідь (Cu) має атомний номер 29 та іонні радіуси  $\text{Cu}^+$  і  $\text{Cu}^{2+}$  96 і 69 пм, відповідно. Згідно з літературними джерелами, мінеральні матеріали та матеріали на основі заліза найчастіше використовуються для зменшення вмісту міді за технологією ПАБ. Композит на основі вільного заліза та мінерального матеріалу, гранульованого FeO та частинок пемзи [51], вільного заліза, і лапілусу [52] показав високу ефективність видалення з довготривалою гідравлічною провідністю. Модифіковане вільне залізо з нановолокнами демонструє високу швидкість вилучення купруму (83,6%) [53]. Скелетна структура органічних полімерів може підтримувати нуль-валентне залізо або інші дрібнодисперсні частинки і, одночасно, великі функціональні групи покривають поверхню полімерів, що загалом має значний позитивний вплив на видалення металів з підземних вод. FeO-ПАБ були використані для обробки кислих фільтратів. Результати показали, що видалення іонів металів в основному відбувалося шляхом осадження мінеральних фаз; наприклад, Al, Mn, Ni, Co і Zn переважно видалялися у вигляді гідроксидів металів [54, 55] зазначають, що композити Fe-

цеоліт демонструють найкращі показники видалення забруднювачів шляхом хімічного осадження у вигляді гідроксидів за рахунок процесів адсорбції на Fe і катіонного обміну на цеоліті вулканічної породи. Очевидно, що дослідження композитного матеріалу стає все більш популярним завдяки значному синергетичному ефекту для видалення металів. Осад стічних вод вивчався як сорбційний матеріал для очищення від важких металів, зокрема Cu, Zn, Pb тощо, що може бути спричинене їх осадженням [56]. Аналогічно, у [57] провели дослідження на колонках з сумішшю заліза і сульфатвідновлювальних бактерій як поглинального середовища для видалення із модельного розчину кислих шахтних стоків, що містять сірчану кислоту і важкі метали (Cu, Cd і Pb), і встановили, що залізо значно посилює відновлення сульфатів як єдиний донор електронів, а важкі метали значною мірою вилучаються в процесі осадження біогенним сульфідом. У літературі, присвяченій видаленню міді, матеріали, що містять залізо та мінеральні матеріали [58, 59], привертають більше уваги, особливо завдяки використанню механізмів адсорбції та осадження. Не менш важливо, що поєднання заліза і мінерального матеріалу [60] може успішно підвищити ефективність очищення порівняно з іншими індивідуальними матеріалами.

### **1.3. Природні мінерали як адсорбенти важких металів**

Цеоліти – це поширені матеріали, які використовуються в різних хімічних процесах та промисловості. Цеоліти мають унікальні структурні особливості пор, яким характерна специфічна щільність, що демонструє хороші показники у ефективності очистки розчинів від забрудників [61]. Характеристики цеолітових матеріалів дають змогу змінювати та розширювати сорбційні властивості при застосуванні процесів модифікування, що істотно покращують ефективність видалення та селективність, а це в свою чергу створює можливість одночасного видалення декількох забруднюючих речовин [62]. У порівнянні з іншими наноматеріалами, цеоліти мають перевагу у доступності та невисокій вартості [63].

Модифіковані природні цеоліти використовуються для вилучення забруднюючих речовин, головним чином за допомогою механізму поглинання аніонів зі стоків шляхом адсорбційних процесів. Ця їхня здатність обумовлена процесами гідратації–дегідратації та катіонного обміну з водними розчинами без значних змін структури. Вони володіють відносно високими катіонообмінними ємностями, починаючи від 200-300 м-екв. на 100 г [64, 65]

Природні цеоліти відносяться до середнього класу сорбентів-іонообмінників, що володіють хорошою вибірковістю. Відповідно до мінерального складу цеоліти Ягодницького родовища Камчатки на 70% складаються з клиноптилоліту. Частка кристобаліту, кварцу, слюди (біотиду) та глинистих мінералів до 20%. Відповідно до мінерального складу цеоліт відноситься до клиноптилолітового типу, клиноптилоліту та морденітеклинноптилоліту підтипу. Хімічний склад змінюється, масова частка %:  $\text{SiO}_2$  – 66–72;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 11–14;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,6–1,7;  $\text{CaO}$  – 0,5–2,0;  $\text{MgO}$  – 0,1–0,5;  $\text{MnO}$  – 0,06;  $\text{K}_2\text{O}$  – 2,8–4,8;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 1,34–3,55;  $\text{TiO}_2$  – 0,23–0,45;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,01;  $\text{H}_2\text{O}$  – 3,7–13,5. За хімічним складом цеоліти відносяться до алюмосилікатів [66].

В той же час було досліджено процес видалення іонів міді, нікелю, кобальту та заліза природним цеолітом Ягодницьких родовищ, Камчатська область, з водних середовищ у діапазоні концентрацій 0,5-3,5 мг-екв/л. Внаслідок цього було виявлено, що цеоліти Ягодницького родовища складаються з клиноптилоліт-Na (23,0 %), клиноптилоліт-Ca (52,1 %) та модерніту (12,9 %). Встановлено, що обмінними катіонами є натрій, кальцій, калій і магній. Відповідно до результатів визначено, що природний цеоліт можна використовувати як ефективний сорбент для вилучення іонів  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  та  $\text{Fe}^{2+}$  із підтериконових вод [66].

Природні цеоліти зустрічаються на теренах всього світу, власне географічне розташування надає їм певні властивості але основним залишається те, що вони є гідратованими алюмосилікатами лужних ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) та лужноземельних ( $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ ) елементів. Утворення цеолітів- клиноптилолітів відбувається внаслідок

дії високих температур, тиску та мільйонів років що впливають на осажені шари вулканічного попелу та відбуваються фізичні та хімічні зміни порід. Використання клиноптилоліту датується 50-ми роками XX століття, коли даний матеріал був достатньо вивчений. Клиноптилоліт відноситься до цеолітної групи мінералів. Структура мінералу є трьохвимірною решіткою, складається з кремнекислих солей, що поєднані між собою киснем, частина кремнієвих атомів заміщена атомами алюмінію, тим самим створюється велика кількість пор, що з'єднуються між собою та можуть бути використані для поглинання катіонів металів або молекул води. Об'єм пор орієнтовно займає від 24 до 32 %. Використання клиноптилоліту знаходить використання не лише в промисловості як оптимальний матеріал для воодоочистки, а і в будівництві, сільському господарстві, тваринництві. За рахунок своєї структури, яка складається з пор та каналів, клиноптилоліт максимально здатний до адсорбції і іонного обміну, що є однією з найцінніших функцій в дослідженнях очистки вод від металів. Варто наголосити, що розмір пор, висока селективність, адсорбційна здатність та висока площа поверхні, в залежності від відношення  $\text{Si}/\text{Al}$ , відіграє важливу роль у продуктивності матеріалу, чим це співвідношення вище, продуктивність адсорбції зростає і призводить до більш високих теплових та фізичних показників. В разі меншого співвідношення цеоліти демонструють більшу адсорбційну ємність, адже саме алюміній в структурі відповідає за створення катіонних центрів. Також було встановлено, що наявність кремнезему надає кращі іонообмінні характеристики. Отже, цеоліти з меншим співвідношенням  $\text{Si}/\text{Al}$  демонструють більшу катіонообмінну ємність, адже, чим більше алюмінію в структурі, тим більше катіонних центрів. Цеоліти із середнім і великим розміром пор більш ефективні для адсорбції та застосування у каталізі. Природні клиноптилоліти показують високу ефективність у очистці стічних вод [67].

### **1.3.1. Технології покращення сорбційної здатності клиноптилоліту**

Авторами [68] було проведено модифікування цеолітових глин взятих з родовищ Ірану. Відтак цеолітовий матеріал з частинками розміром від 50 до

100 нм перемелювали після чого відмивали дистильованою водою, нагрівали протягом 24 годин, модифікували кислотами та лугами після чого знову промивали дистильованою водою та висушували повітрям та атмосферним азотом.

Було виявлено, що при кислотному модифікуванні покращується адсорбційна здатність і відповідно залізо вилучається ефективніше, в той же час при модифікуванні лужними або сольовими розчинами збільшується площа поверхні, але поглинальна здатність є меншою, ніж при використанні кислот.

Відповідно до отриманих результатів встановлено, що адсорбційна здатність модифікованого клиноптилоліту покращується з часом. Важливо зазначити, що саме кислі умови сприяють кращому очищенню від заліза. Авторами також було зазначено, що найкращими умовами для адсорбції є температура атмосферного повітря +25°C, рН 6,5, час контакту 48 годин, ступінь очищення при цьому складає 97.97 % [68].

При визначенні адсорбційних властивостей клініптоліту з Сербії щодо  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$  та  $\text{Sr}^{2+}$  було проаналізовано тривалість контакту сорбенту і забрудника, рН, кількості етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА). Визначено, що у діапазоні рН 3–12 поглинання  $\text{Cs}^+$  залишається майже постійним, тоді як при низькому рН (2–3) адсорбційна здатність зменшується. У початковому діапазоні рН 2–10 поглинання  $\text{Sr}^{2+}$  залишається приблизно стабільним, тоді як при початковому рН=10 адсорбція значно зростає. Поглинання  $\text{Co}^{2+}$  є невисоким при низькому рН, але значно зростає зі збільшенням рН. На адсорбцію  $\text{Cs}^+$  на клиноптилоліт не впливає наявність ЕДТА, тоді як присутність ЕДТА перешкоджає адсорбції  $\text{Co}^{2+}$  та  $\text{Sr}^{2+}$  на клиноптилоліті [69]. Під час експерименту було відібрано клиноптилоліт, який попередньо було промито дистильованою водою, висушено при 105 °C та подрібнено і відібрано частинки розміром 200-250 мкм.

У [70] було проаналізовано вплив розчинів NaCl та HCl [70] на здатність вилучення іонів  $\text{Zn}^{2+}$  з водних розчинів клиноптилолітом. Експеримент було

проведено використовуючи чотири зразки і виявлено, що обмінна ємність та ефективність видалення суттєво покращуються при модифікуванні. При температурі перемішування, що дорівнювала 90°C було встановлено найкращий результат поглинання забрудників, який складає 99,7 %. За даними отриманими в результаті розрахунку ізотерм Ленгмюра та Фрейндліха доведено, що потенціал природних та модифікованих клиноптилолітів як адсорбенту/іонообмінного матеріалу для видалення важких металів є значним.

При модифікуванні клиноптилоліту за допомогою розчину NaCl було вивчено поведінку кадмію у розчині. Варто зазначити, що результати експерименту показали, що сонохромічна модифікація сприяє зменшенню частинок, за рахунок чого ефективність обміну катіонів збільшується з 0,1 до 1,50 мекв/г, в той же час площа поверхні збільшується з 31,14 до 37,25 м<sup>2</sup>/г. Найбільш ефективне очищення, що склало 99 %, було досягнуто при рН 6,3, тривалості очищення 309 хв, початковій концентрації Cd 79,41 мг/л і витраті модифікованого клиноптилоліту 7,02 г/л. Ізотерми адсорбції добре описуються моделлю Ленгмюра, а максимальна адсорбційна ємність при різних температурах сягала понад 20 мг/л. Термодинамічне дослідження показало, що адсорбція Cd на модифікованому клиноптилоліті є потенційним методом для виготовлення ефективних і недорогих адсорбентів з природних ресурсів [71].

### 1.3.2. Технології покращення сорбційної здатності глауконіту

Глауконіт - це глинистий мінерал, який переважно присутній у вигляді гранул у піщано-мулистій фракції (2-0,002 мм), лише незначні кількості зустрічаються у глинистій фракції. Термін "глауконіт" часто використовується для опису зелених кулястих гранул розміром від мулу до піску в осадових породах, без будь-якого мінералогічного значення. Мінерал глауконіт  $(K,Na)(Fe^{3+}Fe^{2+},Al,Mg)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$  описується як філлосилікат заліза (Fe) - калію (K), який можна порівняти з багатим на залізо ілітом, основним катіоном якого є K. Чистий глауконіт зустрічається дуже рідко, найчастіше глауконітові гранули складаються з однієї або декількох багатих на залізо змішаних шарів

глауконіт-сметитових фаз [72, 73]. Різноманітний склад глауконітових гранул зумовлений як історією формування, так і вивітрюванням. Глауконіт утворюється шляхом діагенезу зернистих субстратів у морських відкладах на невеликій глибині. Під час формування в структуру включаються К та Fe. Вміст  $K^+$  збільшується зі зрілістю і становить 8 % для зрілого глауконіту [72, 74]. Через присутність як  $Fe^{3+}$ , так і  $Fe^{2+}$ , глауконіт є чутливим до окисно-відновних процесів. Під час вивітрювання Fe і Mg видаляються зі структури, а К вилугується з проміжного шару, внаслідок чого глауконіт перетворюється на у сметитну форму [75, 76]. Крім того, фізичне вивітрювання може спричинити розпад глауконітових гранул на глинисту фракцію глауконіту. Неоген-палеогенову алогію глауконіту детально вивчали у [73] для глауконіту як у вигляді гранул, так і у вигляді глинистої фракції. В середньому глауконіти мають 6-12% шарів, що розширюються, і загальний вміст заліза 16-23,5 % мас. із співвідношенням  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  9/1. Високий вміст К (5,5-7 мас. %  $K_2O$ ) робить неоген-палеогенові глауконіти високо зрілими за класифікацією Одіна (1988).

Глауконіт знайшов широке застосування як іоніт. Цьому сприяють такі фактори, як зерниста структура глауконіту, що дозволяє здійснювати процес іонного обміну в динамічних умовах, а також значне збільшення обмінної ємності глауконіту в результаті різних методів попередньої обробки.

Дослідженню сорбційних властивостей глауконіту присвячена значна кількість робіт, як правило, кожна група дослідників отримувала дуже цікаві та неоднозначні результати [77, 78]. Використання глауконіту як сорбенту є доцільним через його задовільні експлуатаційні властивості. Глауконіт не виділяє токсичних домішок у водну фазу, має низьку вартість і придатний для модифікування з подальшим покращенням сорбційних властивостей. Завдяки шаруватій структурі глауконіт має хороші сорбційні та іонообмінні властивості. Цей мінерал є багатофункціональним сорбентом, який ефективно видаляє анілін, фенол [79, 80], фосфати [81], важкі метали, іони  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  з водних розчинів [82, 83].

Для мінералів групи глауконіту, як правило, адсорбційні та обмінні процеси протікають одночасно, і розмежувати їх часто буває складно. Як зазначають [84], механізми видалення металів глауконітом є комплексними, оскільки глауконіт містить різноманітні адсорбційні ділянки, такі як Si, Fe, Fe і Al. Вилучення металів відбувається як внаслідок іонного обміну, так і специфічної хімічної адсорбції. Поглинання металів глауконітом залежить від pH, родовища глауконіту та методу попередньої обробки. При  $\text{pH} = \text{pH}_{\text{pzc}}$  (4.8) видалення металів досягає приблизно 80% для Pb(II) і Zn(II) і 60% для Cd(II).

Важливою особливістю природних глин є придатність до хімічного модифікування кислотами (соляною, сірчаною, оцтовою та ін.), солями, лугами, а також до термічної обробки. В основі активації глин лежить зміна їх електрокінетичного потенціалу (заміна іонів  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  в дифузійному шарі глинистої частинки) в кристалічній решітці мінералу. Декатіонування глауконітів, яке починається з утворення водню, розриває зв'язки Si-O-Al в сусідніх тетраедрах, в результаті чого утворюються групи (OH), пов'язані з атомом кремнію, і координовані атоми алюмінію [85].

В роботі [86] показано, що структурні характеристики природного та активованого глауконіту суттєво відрізняються. Так, активований глауконіт має більше значення питомої поверхні та загальної пористості. Природний глауконіт має питому поверхню  $21,06 \text{ м}^2/\text{г}$ , тоді як активований -  $35,04 \text{ м}^2/\text{г}$  [80]. У [87] встановлено, що ефективність вилучення цинку протягом 120 хв на глауконіті складає 41,5%; іонів феруму(III) - 73,9%.

Дослідниками з Одеського національного технічного університету [88] було виявлено, що в статистичних умовах максимальна сорбційна здатність глауконіту модифікованого органічними речовинами по відношенню до іонів  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  в 1,5-1,7 разів вище порівняно з немодифікованими зразками. В динамічних умовах повна динамічна обмінна ємність змінюється в ряді:  $\text{Fe}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Cd}^{2+}$ , її значення в 1,7-2,2 рази вище, ніж у немодифікованих зразках.

Зважаючи на це, перспективним є дослідження впливу різних методів модифікування природного глауконіту на його сорбційних властивостей щодо цілого спектру забруднюючих речовин.

### **Висновки до розділу 1**

Технології зменшення забруднення важкими металами можна розділити на дві великі групи: відкачування з подальшим очищенням для великомасштабних забруднень підземних вод реабілітацією *ex situ*, та спорудження проникного адсорбційного бар'єру (ПАБ) для реабілітації *in situ*.

Серед технологій *ex situ* важливе місце займають методи адсорбційного вилучення важких металів. Як поглиначі використовують різноманітні матеріали з розвиненою поверхнею, зокрема цеоліти та глинисті мінерали. Найбільш популярним природним цеолітом є клиноптилоліт. Однак ці матеріали вимагають додаткової обробки для покращення їх сорбційних властивостей.

Збільшення сорбційної здатності природних мінералів також дасть змогу застосовувати їх у технологіях *in situ* в якості адсорбційних бар'єрів для усунення конкретних екологічних проблем або адаптації до більш складних умов у підземних водах.

## **РОЗДІЛ 2**

### **ХАРАКТЕРИСТИКА ЗАБРУДНЕННЯ ВОД ВНАСЛІДОК ГІРНИЧОДОБУВНОЇ ДІЯЛЬНОСТІ ТА БОЙОВИХ ДІЙ**

Коли у 2020 році ми розпочинали роботу над цією дисертаційною роботою, фокус нашої уваги був зосереджений на проблемі забруднення вод важкими металами, що створюється внаслідок видобутку корисних копалин. Однак, з початком повномасштабного вторгнення у 2022 році на великій частині території України виникла загроза довготривалого забруднення ґрунтових вод іонами міді та свинцю внаслідок бойових дій. З огляду на це, ми вирішили розширити сферу досліджень і вивчити досвід інших країн, що в різний час стикалися з наслідками воєнних дій для навколишнього середовища.

#### **2.1. Вплив видобутку корисних копалин на навколишнє середовище**

Гірництво - це видобуток геологічних порід або інших цінних корисних копалин з поверхні або з глибини землі, переважно з рудних покладів. Гірничодобувна промисловість зміцнює і підтримує промисловий розвиток багатьох країн. Видобуток корисних копалин забезпечує економічний і соціальний розвиток, зайнятість, постачання необхідної для суспільства сировини і має потенціал для економічного, соціального та інфраструктурного росту віддалених і слаборозвинених районів [89, 90, 91].

Економічна цінність корисних копалин зазвичай має більше значення для видобувної компанії, ніж той негативний вплив на навколишнє середовище, який вона створює. Це пояснює, чому більшість видобувачів корисних копалин приділяють мало або взагалі не звертають уваги на вплив на навколишнє середовище. Оскільки зростання та економічний прогрес багатьох країн значною мірою залежить від корисних копалин, очікується, що пошук і розвідка мінеральних ресурсів і надалі зростатимуть. Історично видобуток корисних копалин виступав одним з основних шляхів до національного розвитку в

більшості багатих на корисні копалини країн, таких як Канада, Австралія та Сполучені Штати, де він був основним рушієм економічного зростання та індустріалізації [92]. В Африці як кустарний, так і дрібномасштабний видобуток корисних копалин вважається значною економічною можливістю для людей у сільській місцевості і робить внесок у валовий внутрішній продукт багатьох африканських економік. Очікується, що його негативний вплив на навколишнє середовище і суспільство в цілому різко зросте, якщо не будуть суворо дотримуватися і застосовуватися належні правила [93, 94].

Існує в основному два типи видобутку: відкритий і підземний. При відкритому видобутку руда виймається на поверхню або близько до земної поверхні, включаючи видобуток у відкритих кар'єрах і проведення днопоглиблювальних робіт. Підземний видобуток, натомість, вилучає мінерали, як у випадку видобутку твердих порід, шляхом розробки під землею і вилучення руди [95-98]. Відкритий видобуток, особливо метод відкритих кар'єрів, практикується в багатьох країнах, що розвиваються, нелегальними дрібними та кустарними старателями [96]. Він вимагає відносно менших початкових капіталовкладень і здебільшого виконується дрібними місцевими підприємцями з меншою кількістю робітників [99]. Однак підземний видобуток використовує високотехнологічну техніку зі значним рівнем складності та високим попитом на робочу силу. Здебільшого його використовують для вилучення твердих корисних копалин, як правило, тих, що містять метали [96]. Незалежно від типу і масштабу виробництва, видобуток корисних копалин складається з чотирьох основних етапів: розвідка, видобуток, переробка і збагачення корисних копалин, та металургійна переробка [96, 100]. Розвідка – це перший етап, який проводиться з метою пошуку родовищ, що становлять економічний інтерес. Видобуток корисних копалин – це вилучення матеріалу з надр. Переробка та збагачення корисних копалин включає будь-які фізичні, хімічні та механічні методи, що застосовуються для відокремлення мінералів від пустої породи для подальшої часткової переробки. Пуста порода здебільшого є найменш цінним і

небажаним матеріалом. На цій стадії утворюється більшість відходів і виникає найбільша кількість ризиків для здоров'я. Переробка складається з трьох основних етапів: підготовка, збагачення та кондиціонування [101, 102, 98].

Оскільки населення світу продовжує стрімко зростати, в поєднанні з індустріалізацією це спричиняє зростання потреби в розвідці корисних копалин [103]. Результати таких пошуків корисних копалин мають як негативний, так і позитивний вплив на навколишнє середовище та місцеві громади [104]. Дехто вважає, що поява видобутку корисних копалин створила позитивні перспективи в суспільстві, а інші вбачають в цьому більш руйнівні наслідки для місцевих громад [105-107]. Наприклад, родовища таких корисних копалин, як золото, алмази, боксити та сира нафта, зробили величезний внесок в економічний добробут більшості країн [108, 96]. До позитивних чинників видобутку корисних копалин включають прямі іноземні інвестиції, створення робочих місць, покращення інфраструктури та надання основних послуг, таких як навчання дорослих та первинна медична допомога [109, 96, 110]. Незважаючи на значні економічні вигоди, він також може спричиняти серйозні негативні екологічні наслідки, такі як забруднення водних об'єктів, повітря, деградація земель і шкода біорізноманіттю [111], а також соціальні наслідки, такі як масова міграція, переміщення людей і майна, поширення таких хвороб, як ВІЛ/СНІД, та землетруси [112].

Крім того, кількість відходів, що утворюються в результаті видобутку корисних копалин, і його загальний негативний вплив на землю, навколишнє середовище, воду, ґрунт і повітря є величезними. Видобуток корисних копалин позбавляє сільськогосподарські землі їхньої цінності, що створює багато проблем у житті людей, які живуть в межах шахт [110]. Згідно з дослідженнями [94], видобуток корисних копалин призвів до ерозії близько 40 000 км<sup>2</sup> землі в Китаї, і лише занедбані землі шахт щорічно збільшуються приблизно на 330 км<sup>2</sup>. Аналогічно, в Африці деградовано понад 700 мільйонів гектарів землі, і саме гірничодобувна промисловість є основним чинником, що спричиняє цю

проблему. Ці покинуті землі зазвичай страждають від дефіциту поживних речовин (N, P, K), токсичних хімікатів, поганої фізичної структури та екстремально високого рівня рН ґрунту. Крім того, видобуток корисних копалин спричиняє негативний вплив на життя людей. Наприклад, високий рівень захворюваності на гіпертонію, рак легенів, легеневі розлади та хвороби нирок позитивно корелюють з видобутком корисних копалин [113].

За роки промислово-господарської діяльності людини на території України було утворено і накопичено понад 1 млн м<sup>3</sup> відходів у вигляді породних відвалів. Як показали дослідження [114] вміст Mn, Pb, Ni, Cu, Zn, Co у породі відвалу вугільної шахти "Червоноградська" Львівсько-Волинського вугільного басейну (Україна). За середнім значенням перевищення ГДК виявлено для Pb, Ni та Co. Спостерігається аномально високий та нерівномірний вміст Co, дані для якого коливаються від 9,3 мг/кг до 17100 мг/кг. При дослідженні фізико-хімічних властивостей породи шахти № 9 Нововолинського гірничопромислового району [115] було встановлено перевищення ГДК міді у 4 рази.

Отже, з усього вищенаведеного випливає, що після закриття шахт порушені землі повинні бути відновлені до їхнього первісного ландшафту або більш ефективно використані. Щоб збільшити площу доступних земель, шахти повинні застосовувати екологічно чисті та економічно ефективні методи рекультивації. Гірничодобувні роботи повинні включати рекультивацію територій після видобутку корисних копалин, щоб повернути продуктивність відпрацьованим землям. Через це існує нагальна потреба в належних програмах рекультивації або екологічно чистого видобутку корисних копалин, щоб обмежити негативний вплив на навколишнє середовище. Лише після цього землі можуть бути повернуті до свого первісного або більш ефективного використання.

### 2.1.1. Вплив на агропромислові території та продовольчу безпеку

Незалежно від типу або масштабу видобутку корисних копалин, він може завдати серйозної шкоди, якщо не буде запроваджено відповідні правила і не буде забезпечено їх суворе дотримання [116]. Кілька досліджень [117-119], присвячених впливу видобутку корисних копалин, вказують на те, що як відкритий, так і підземний видобуток спричиняє значний негативний вплив на довкілля. Відвали, шлами, яри та дамби хвостосховищ є одними з найпоширеніших наслідків видобутку корисних копалин. Наприклад, автори [120] зазначають, що понад 70% загальної земельної площі гірничодобувної громади в Гані було захоплено під дрібномасштабний видобуток корисних копалин. Дослідження також показало, що більшість малих шахт після закриття здебільшого використовували 40-60% своєї території для таких видів діяльності, як вилуговування, хвостосховища, кар'єри, дороги та переселення переміщених осіб. Відвали, шахтарське селище та кар'єри становлять загрозу для людей, оскільки більшість з них слугують резервуаром для розмноження комарів, змій та інших небезпечних для життя істот [121, 122].

У найгіршому випадку земля, яка слугує основним джерелом засобів до існування для фермерів, або забирається, або залишається виснаженою після видобутку корисних копалин без будь-яких свідомих зусиль з рекультивації землі. Ці неродючі ґрунти залишаються пустими роками після закриття шахти з усіма витікаючими наслідками [123]. У середньому відвал може займати до 6,3 га землі [124]. Це має значні наслідки для доходів фермерів, їхньої продовольчої безпеки та засобів до існування. У роботі [125] зазначається, що лише при виробництві 1 тони міді утворюється 350 тон відходів, з яких відвали складають 147 тон. Крім того, згідно з [121] майже 9125 га землі в Замбії містять 791 млн тон хвостів, з яких 388 га вкриті 77 млн тон пустої породи. Крім того, близько 20 646 га землі вкрито 1899 млн тон розкритих порід, а 279 га заповнені шлаками – все це в межах однієї провінції. У статті [126] прогнозують, що щороку у світі створюється від 5 до 7 мільйонів хвостосховищ. Крім того, величезні площі

територій шахт постійно розчищаються, щоб прокласти шлях для будівництва інфраструктури для підтримки гірничодобувної діяльності, такої як дороги [127, 128], порти, залізничні колії [129] та лінії електропередач. Вони займають значні площі родючих земель і спричиняють непропорційне знищення біорізноманіття. Усі ці загрози суттєво вплинули на зміни у землекористуванні та становлять серйозну небезпеку для здоров'я людей [130], довкілля та сільського господарства [124]. Після видобутку корисних копалин більшість таких шахт залишають кар'єр відкритим [130]. Після закриття шахти ділянку зазвичай заповнюють розкритими матеріалами [131]. Якщо не докладається жодних зусиль для відновлення рослинності, це призводить до величезних втрат родючих земель. Захоронення таких великих обсягів відходів, що утворюються на шахтах, призводить до змін у землекористуванні та створює величезні проблеми для здоров'я гірничодобувних громад.

### **2.1.2. Вплив видобутку корисних копалин на якість ґрунтів**

Однією з важливих сфер впливу видобутку корисних копалин на довкілля є його вплив на якість ґрунтів. Більшість місць видобутку корисних копалин не здатні підтримувати рослинництво через сильну ерозію ґрунту [132] та сильне його ущільнення, спричинене використанням важкої техніки [133, 122]. За даними [134], видобуток корисних копалин значно змінює рН ґрунту на відвалах. Рівень рН гірничого відвалу, розташованого на території Централ Коалфілд Лімітед, штат Джаркханд, Індія, коливається від 4,9 до 5,3, на додачу до токсичних важких металів, таких як нікель, кадмій і свинець, що ще більше погіршує ситуацію [134]. Рівень рН існуючої шахти або відвалу змінюється залежно від таких факторів, як материнська порода [135], хімічні речовини, що використовуються під час переробки корисних копалин [129], і фізико-хімічний склад присутніх важких металів [122]. Коли рН стає занадто кислим або основним, він не може повністю підтримувати здоровий ріст рослин [136, p130]. Навіть деякі ґрунтові мікроби, які виконують основні функції ґрунту, не можуть вижити в таких ґрунтах, що робить ґрунт непродуктивним.

Крім того, [137] виявили, що у відвалах розкривних порід створюється дефіцит таких важливих поживних речовин для рослин як азот, фосфор і калій. Це робить їх нездатними підтримувати ріст рослин без внесення добрив [136, 137]. Були вивчені ґрунтові мікроби, ще один життєво важливий компонент ґрунту. Ґрунтові мікроби забезпечують агрегатну стабілізацію, необхідну умову для підтримки структурної стабілізації ґрунту [138], покращують пористість [135] і посилюють розкладання. Однак дослідження [139, 122] показали, що активність ґрунтових мікробів різко знижується після того, як ґрунтовий профіль порушується внаслідок ущільнення та вибухових робіт. Після того, як їхня активність знижується, вони повільно відновлюються. Ґрунтові мікроби складаються з грибкових і бактеріальних видів, які здійснюють розкладання та ініціюють симбіотичні відносини з кількома рослинами. Вони сприяють поглинанню основних поживних речовин, таких як азот і фосфор, в обмін на вуглець [124]. На противагу цьому, більшість гірничодобувних ділянок не виконують цих важливих функцій, а отже, не можуть підтримувати ріст рослин. Вони також виробляють полісахариди, які сприяють агрегації ґрунту та покращують загальний ріст і продуктивність рослин [140, 124].

Крім того, накопичений ґрунт, який утворюється в результаті насипання верхнього шару, що є поширеним явищем у гірничодобувній промисловості, суттєво впливає на біологічні, хімічні та фізичні властивості ґрунту [132]. У більш ранньому дослідженні [141] пояснено, що складовані ґрунти після тривалого зберігання стають анаеробними, що призводить до загибелі або значного зменшення кількості рослинних паростків та інших корисних макро- і мікроорганізмів. Це впливає на загальну якість біорізноманіття ґрунту та екосистемні функції. Процес складування також генерує тепло, яке вбиває деякі корисні ґрунтові організми, що не витримують таких високих температур. У [141] зазначено, що коли рослинний покрив видаляється, це незмінно призводить до втрати деяких життєво важливих для рослин поживних речовин. Потрібно багато часу, щоб такий ґрунт природним чином відновив рослинний покрив.

За класифікацією Коледжу сільського господарства та природних ресурсів Університету Коннектикуту, коли вміст органічної речовини в ґрунті менше 4%, він вважається низьким, від 4% до 8% - середнім, а вище 8% - високим, що є необхідною умовою для оптимального росту рослин. Тому вкрай важливо, щоб після закриття шахти земля була відновлена для більш продуктивного використання.

### **2.1.3. Вплив видобутку корисних копалин на якість води**

Вплив гірничодобувної діяльності на забруднення води зафіксовано в багатьох світових дослідженнях [95, 142]. Забруднення підземних вод кислими шахтними водами та стоками з шахтних відвалів є найпоширенішим забрудненням в результаті видобутку корисних копалин. Кислі шахтні води часто утворюються під впливом кисню та води на сульфідні породи. Наприклад, при видобутку вугілля утворюється значна кількість кислих шахтних вод. Вони можуть містити токсичні хімічні речовини, такі як арсенопірит, сірка і пірит, які можуть легко просочуватися у водні шляхи і спричиняти забруднення підземних вод. У 2010 році виробництво енергетичного газу з вугілля у Квінсленді, Австралія, призвело до забруднення підземних вод сумішшю небезпечних хімічних речовин, таких як бензол, толуол, етилбензол і ксилол [92]. Як зазначено у [92] більшість великих річок у гірничодобувних громадах, які слугували основним джерелом води як для побутових потреб, так і для сільського господарства, були сильно забруднені. Більшу частину цього забруднення води спричинив дрібномасштабний нелегальний видобуток корисних копалин. Незаконний дрібний видобуток створює хвостосховища, що містять токсичні хімічні речовини, такі як ціанід, ртуть, миш'як та інші тверді суспензії. Через деякий час ці резервуари спричиняють розливи і витoki в річки, струмки, що призводить до сильного забруднення води. Здебільшого це призводить до спотворення водних каналів, а в подальшому до висихання води в них [143]. Хвостосховища характеризуються низьким вмістом органічних речовин, низьким рівнем рН, високою кислотністю і великою кількістю важких металів

(миш'як, кадмій, мідь, марганець, свинець і цинк) з низькою стабільністю і зв'язаністю [99, 144].

Як показав цілий ряд досліджень українських науковців [114, 115, 145] відвальних порід вугільних шахт Львівсько-Волинського вугільного басейну, а також підтериконових вод у цьому ж районі, вміст важких металів у багато разів перевищує гранично допустимі концентрації. Зокрема, у відвальній породі вугільної шахти «Червоноградська» за середнім значенням перевищення ГДК виявлено для Pb, Ni та Co [146], а у відвалах шахти "Надія" були встановлені значні перевищення вмісту іонів міді [147]. Результати дослідження Нововолинського гірничопромислового району показали, що поширення кобальту (Co), міді (Cu), нікелю (Ni) з породних відвалів у довкілля є найвищим для шахти № 4 (не діюча) і вони накопичуються біля підніжжя терикона. Вміст кобальту у породних відвалах місцями сягає 0,16 мг/дм<sup>3</sup> [148].

Крім того, у статті [149] описано, що з 1994 по 2001 рік великі річки Гани розташовані в західній її частині були сильно забруднені розливами ціанідів. Це призвело до значної загибелі водних мешканців, забруднення питної води для деяких громад і, зрештою, до переміщення людей, оскільки ці річки були для них основним джерелом питної води. У роботах [124, 118] було встановлено, що близько 5 тон ртуті щороку потрапляє у водойми, що спричиняє замулення та забарвлення річкових потоків. Коли це відбувається, водойми або висихають через сильне замулення, або стають токсичними для побутового використання. Водні організми, як фауна, так і флора, що мешкають у водоймах, руйнуються, що призводить до їх вимирання через деоксигенацію, спричинену скидами ртуті. З іншого боку, при великомасштабному видобутку корисних копалин, переважно підземному, використовуються вибухові речовини, щоб прокласти шлях до потрібної мінеральної руди. Внаслідок вибухових робіт відбувається руйнування ґрунтового профілю (структури і текстури ґрунту), що впливає на водоутримуючу здатність ґрунту через значний рівень вібрації [118]. Про це свідчить той факт, що більшість шахтарських громад не отримують чистої питної

води навіть зі своїх свердловин. Деякі свердловини містять брудну воду (воду, змішану з брудом) замість чистої, що робить життя мешканців некомфортним. У роботі [150] зазначається, що 40 шахт з видобутку твердих порід у Сполучених Штатах Америки спричиняють забруднення 17-27 мільярдів галонів води щороку. У звіті також зазначено, що очищення цих забруднених вод коштуватиме Сполученим Штатам приблизно 67 мільярдів доларів США на рік, що спричинено переважно кислими шахтними водами. Це ще більше поглиблює серйозність масштабів забруднення води, спричиненого гірничодобувною діяльністю.

#### **2.1.4. Вплив видобутку корисних копалин на рослинний покрив**

Вплив видобутку корисних копалин на рослинний покрив є складним і різноманітним, залежно від типу та інтенсивності видобутку. За даними [124], найпомітнішими наслідками видобутку корисних копалин для екосистеми є накопичення відходів у розкривних породах, зміна природного ландшафту та створення хвостосховищ. Крім того, масове знищення рослинного покриву під час видобутку корисних копалин може призвести до повільного зростання біомаси та відмирання рослинності. Коли це відбувається, вуглець ( $\text{CO}_2$ ), що зберігається в рослинності, втрачається, і здатність рослинності діяти як поглинач вуглецю поступово зникає [151]. Під час видобутку корисних копалин знімається велика кількість верхнього шару ґрунту, щоб прокласти шлях до рудного родовища. Верхній шар ґрунту покриває бідний субстрат, а також забезпечує кращі умови для росту рослин. Здебільшого верхній шар ґрунту багатий на органічні речовини, які містять більшість поживних речовин для рослин. Отже, його видалення впливає на біологічні, хімічні та фізичні властивості ґрунту, що також впливає на ріст рослин [122]. Більше того, автори [118] зазначають, що найбільш вираженим впливом видобутку корисних копалин на екосистему є втрата рослинного покриву. Автори також продемонстрували, що великі ділянки землі в шести громадах, де вони проводили дослідження, повністю втратили рослинний покрив. Наслідками

такого явища є швидкий розвиток масивних ярів, зменшення інфільтрації ґрунтових вод, надмірний стік, швидка ерозія, зменшення поповнення ґрунтових вод і, зрештою, постійна втрата продуктивності земель.

При дрібномасштабному нелегальному видобутку корисних копалин кар'єри і траншеї залишаються відкритими, і для того, щоб ґрунт відновив свою продуктивність і став придатним для використання, потрібно кілька років. У більшості випадків, коли кар'єр заглиблюється вище певного рівня, він стає пасткою для диких тварин. Більшість видів флори і фауни на розроблених ділянках зазнали втрати середовища існування і фрагментації ареалів [152]. Деякі з цих живих організмів, переважно комахи, є життєво важливими для життя людини, оскільки вони здійснюють запилення та інші екосистемні функції, що допомагає у вирощуванні культур. Серед основних екологічних/екосистемних наслідків видобутку корисних копалин – ерозія, карстові воронки, забруднення ґрунту, втрата біорізноманіття, забруднення ґрунтових і поверхневих вод хімічними речовинами.

Крім того, метод відкритого видобутку часто призводить до непропорційного знищення продуктивних земель, вирубки лісового покриву та масового прокладання траншей. Крім того, створення інфраструктури, такої як дороги, порти, залізничні колії та лінії електропередач для підтримки видобутку корисних копалин може суттєво вплинути на міграційні шляхи тварин і збільшити фрагментацію ареалів. Знищення мікробної спільноти часто призводить до низької родючості ґрунту і, зрештою, до низької його продуктивності [95]. Автори [122] зазначають, що видобуток корисних копалин, особливо відкритим способом, часто призводить до скидання великих обсягів відходів, що має величезні наслідки для рослинності. Більшість шахтних відходів, особливо підземного видобутку, містять токсичні важкі метали та інші отруйні хімічні речовини. Ці речовини роблять рослинність непридатною для життя більшості видів флори і фауни [140]. Коли це трапляється, багата екосистема зазнає перешкод, і екосистемна діяльність припиняється.

Вплив відходів на навколишнє середовище і здоров'я людей часто є більшим для відкритих кар'єрів, ніж для підземних шахт, які, як правило, виробляють менше відходів. Збільшення кількості відкритих кар'єрів, що містять забруднену воду з шахт у американському штаті Невада, викликає занепокоєння і становить загрозу для довкілля та екосистеми [140].

## **2.2. Забруднення важкими металами як наслідок бойових дій**

Руйнування, спричинені збройним конфліктом, залишають по собі уламки будівель і боєприпасів, військову техніку, а також нерозірвані боєприпаси та міни. Зброя та вибухові речовини містять матеріали, важкі метали та органічні речовини, які забруднюють місця вибухів і потрапляють у навколишнє середовище. Після минулих конфліктів моніторинг довкілля виявив підвищений вміст важких металів, а експерти підкреслили потенційні ризики для здоров'я людей. У короткостроковій перспективі, потенційно найбільш значним ризиком для людини є вплив і вдихання токсичних промислових хімічних речовин. Ці речовини можуть концентруватися в місцях аварій, а також поширюватися на значні відстані від джерела викидів і під впливом метеорологічних умов розповсюджуватися на значні відстані. небезпечні концентрації токсичних хімічних речовин в атмосфері можуть зберігатися від кількох годин до кількох днів, а подальше забруднення ґрунту і води може тривати й довше. Вплив і наслідки для здоров'я людини залежать від властивостей речовини, отриманої дози і здоров'я людини, але в екстремальних випадках може настати смерть внаслідок отруєння хімічними речовинами.

Збіднений уран і токсичні речовини у звичайних вибухових речовинах можуть спричинити подразнення шкіри, ниркову недостатність і підвищити ризик розвитку раку. Боєприпаси, що не вибухнули, і наземні міни загрожують життю людей і засобам існування, а також створюють додаткові ризики забруднення довкілля низкою хімічних речовин протягом значного періоду часу після завершення конфлікту. Вони можуть перешкоджати зусиллям з

реконструкції та очищення і зробити землю непридатною для сільського господарства, створюючи тиск на інші природні ресурси.

Покинута і знищена військова техніка також містить токсичні компоненти (наприклад, акумулятори і паливо), які забруднюють навколишнє середовище.

Збройний конфлікт також може порушити роботу об'єктів і сховищ для утилізації та переробки відходів. Це може призвести до шкідливого забруднення ґрунту і води. Несанітарне видалення і небезпечне зберігання небезпечних відходів може мати серйозний і довготривалий вплив на здоров'я людей і навколишнє середовище.

### **2.2.1. Фізичний вплив бойових дій на стан ґрунтів**

Морфологія ґрунтів, що зазнали військового впливу, демонструє антропогенні зміни. Порушення або вилучення ґрунтового матеріалу для уникнення або обмеження наступальних заходів, а також розробка планів евакуації є прикладами діяльності, яка змінює фізичні характеристики ґрунту, в тому числі гідрологічну поведінку в цій місцевості. Побудовані підземні міста або тунелі є вражаючими прикладами споруд для оборонних і евакуаційних планів. Іншим прикладом є скидання бомб та снарядів, що спричиняють утворення воронки під час їх використання у конфліктах або військових навчаннях. Вибухи здатні видалити велику кількість землі, створюючи улоговину. Ґрунт у вирві ущільнюється, порушується і забруднюється металевими уламками та попелом. Цей тип порушення ґрунту полягає у переміщенні вилученого ґрунту з виїмки у безпосередній близькості до неї [153, 154]. Бомбардування порушує ландшафт, оскільки змішує ґрунтові горизонти, що призводить до значної трансформації рельєфу.

Захоронені протитанкові та протипіхотні міни також спричиняють порушення ґрунту, якщо вони вибухають. Насправді, саме встановлення міни може спричинити значні порушення ґрунту. Після активації міни ґрунт навколо

неї швидко забруднюється пластиковими і металевими осколками, а також залишками вибухових речовин [153].

Військовий рух, який включає маневри колісної або гусеничної важкої техніки, є ще одним важливим фактором, що може впливати на ґрунт. Ущільнення є основним негативним впливом військового транспорту на ґрунт, що значно змінює гідравлічні властивості ґрунту, а також робить ґрунти більш вразливими до ерозії та стоку. У насичених ґрунтах надмірне навантаження може спричинити розрідження, що призводить до різних проблем, в тому числі до утворення бруду [155].

Нарешті, розпалювання пожеж у посівах або лісах має численні негативні наслідки для фізичних властивостей ґрунту [153, 156, 157]. Найбільш непрямим значним впливом є схильність до ерозії, яка швидко поширюється на крутих, випалених поверхнях. Крім того, через спричинене пожежею утворення гідрофобного шару на невеликій глибині, який запобігає/обмежує інфільтрацію води, ці ділянки є дуже вразливими до стоку та ерозії, що може призвести до неглибоких зсувів та селевих потоків.

### **2.2.2. Хімічний вплив військової діяльності на ґрунти**

Металеві залишки є одними з найбільш довготривалих залишків війни в зонах, що постраждали від конфлікту. Час перебування цих залишків залежить головним чином від окисно-відновних властивостей ґрунту, а саме від протонної (pH) та електронної ( $p_e$ ) активності. З часом потенційно токсичні елементи можуть мобілізуватися, і тоді нові мінерали (переважно оксиди) можуть випадати в осад з перенасиченого ґрунтового розчину. Тому зони конфліктів у всьому світі можуть бути значними поглиначами, а також потенційними джерелами забруднення потенційно токсичними елементами як у ґрунті, так і у воді [158]. Наприклад, кулі можуть призвести до вивільнення Pb внаслідок складних мінералогічних і хімічних процесів у ґрунті, деякі з яких завершуються осадженням нерозчинних мінералів або поглинанням рослинами [159]. Будучи

одним з основних важких металів в зонах військового впливу, Рb, розподілений у різних фракціях ґрунту, може бути спочатку інертним, але згодом вступає в реакцію після зміни ґрунтових умов (наприклад, рН, вологості, ОВП) або коли його кількість у ґрунті перевищує здатність ґрунту утримувати його. До інших небезпечних елементів, які часто потрапляють у ґрунт із залишками зброї, належать сурма, хром, миш'як, ртуть, нікель, цинк і кадмій. Нещодавно було показано, що види рослин на військових полігонах можуть накопичувати потенційно токсичні елементи (зокрема, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb і Zn) [160].

### **2.2.3. Огляд впливу збройних конфліктів на довкілля**

В огляді літератури про вплив сучасних війн на прісноводні екосистеми [161] зазначаються різні шляхи, якими конфлікт може впливати на водні ресурси. Вважається, що сучасні війни, починаючи з Першої світової війни, мають більш масштабний вплив на екосистеми, ніж попередні, менш індустріалізовані війни, через вищий потенціал сучасної зброї завдавати шкоди навколишньому середовищу. Наслідки війни можуть матеріалізуватися як безпосередньо, завдаючи шкоди водним ресурсам і забруднюючи довкілля залишками зброї, так і опосередковано, збільшуючи частоту або інтенсивність шкідливих процесів. Такі процеси можуть природними, наприклад, ерозія, або техногенними, наприклад, промислове забруднення.

Дослідження забруднення довкілля, спричиненого конфліктами, визначають кілька можливих джерел. Наприклад, під час війни в Перській затоці водні ресурси Кувейту були сильно забруднені розливами нафти після нападів на нафтові родовища [162], що призвело до збільшення концентрації мікроелементів уздовж узбережжя Перської затоки і вплинуло на регіональну аквакультуру [163]. Під час громадянської війни в Сирії скидання неочищених стічних вод у навколишнє середовище, як навмисне, так і випадкове, погіршило якість води в постраждалих районах [164]. Після громадянської війни на Шрі-Ланці вибухонебезпечні залишки війни, такі як наземні міни, залишилися розкиданими по всьому ландшафту. У роботі [165] повідомляється про вищі, ніж

зазвичай, концентрації важких металів, фтору і кальцію в ґрунтових водах на цих територіях. Інші можливі джерела забруднення включають небезпечні відходи з промислових підприємств і звалищ, патогенні відходи з лікарень, які були пошкоджені під час конфлікту, нерегульоване спалювання побутових відходів і застосування хімічної зброї [162].

Забруднення водних ресурсів через пошкодження інфраструктури є постійною темою в дослідженнях наслідків конфліктів. Конкретні приклади включають пошкодження очисних споруд у секторі Газа під час ізраїльських військових операцій "Литий свинець" у 2008 році [166] і "Захисний рубіж" у 2014 році [167], з яких витікали неочищені стічні води, а також пошкодження каналізаційних ліній і очисних споруд в Ізраїлі під час війни в Лівані у 2006 році, в результаті чого великі обсяги мулу потрапили безпосередньо в Середземне море [168].

Як показали результати досліджень розподілу металів у ґрунтах та поровій воді на трьох військових полігонах США [169], свинець, сурма, мідь і цинк – це єдині метали-забрудники, концентрація яких на військових стрілецьких полігонах значно перевищує фонові показники. Можна скласти лише карту розподілу свинцю і міді на поверхні ґрунту, оскільки ці два елементи є більш поширеними і мають високу кореляцію з сурмою і цинком відповідно. Загалом, критичний огляд показав, що розподіл забруднення, як правило, залежить від активності стрільби, властивостей ґрунту, часу експозиції ґрунту і клімату.

У першій групі дослідження охоплювали надзвичайно забруднені ділянки: військовий полігон США у Флориді [170] і зони впливу Першої світової війни у Франції [171]. Зразки ґрунту зі штату Флорида, США, були переважно піщаними, з кислотно-нейтральним рН (від 6,11 до 6,72), низьким вмістом органічної речовини (0,21-1,01% мас.) та помірною катіоннообміною ємністю (від 8,34  $\text{см}^3/\text{кг}^{-1}$  до 24,8  $\text{см}^3/\text{кг}^{-1}$ ). Найбільше Pb (60-70%) у зразках накопичувалося у дуже грубій фракції піску (1,0-2,0 мм), причому концентрації були дуже високими і становили від 10,068 мг/кг до 70 350 мг/кг [170]. Крім того, в цьому дослідженні

повідомлялося лише про рівні Pb, тобто, оцінка не відображає весь профіль забруднення потенційно токсичними елементами. Зразки ґрунту з Вердена, Франція, мали слабокислий рН (до 5,3), а ділянки без рослинного покриву були одними з найбільш забруднених, тоді як зразки з ділянок, вкритих лісовою рослинністю і гумусом, були найменш забрудненими. У цих зонах Першої світової війни зберігалася велика кількість боєприпасів і снарядів, що залишилися наприкінці війни. Усі зразки ґрунту містили дрібний пісок (за винятком одного, глинистого суглинку). As, Zn, Cu і Pb були переважно виявлені у фракціях грубого і дрібного піску, тоді як K, Al і Si були присутні в основному в суглинку і глині [171].

Дуже сильно забрудненими зонами військового впливу були зони військових навчань у Канаді [172], Кореї [173] та США [174], а також зона впливу Другої світової війни в Іспанії [175]. Зразки ґрунту з канадських ділянок були відібрані зі стрільбища для стрілецької зброї та з військової бази. В обох випадках виявлено високий вміст Pb і Sb, та у меншій мірі Cu і Zn. У швейцарському дослідженні поверхневі зразки (0-10 см) були відібрані з армійського стрільбища з кислим рН (3,6), помірним значенням органічного вуглецю (1,48% мас.), що показали профілі забруднення, подібні до канадських ділянок [176]. Зразки ґрунту з військових стрільбищ у Кореї (супісок, рН=8) мали концентрації Pb, що перевищували корейські ГДК для ґрунтів стрільбищ у 25 разів. Вміст Cu і Sb не перевищував нормативних рівнів для військових об'єктів (2000 мг/кг), але був вищим за стандартний допустимий рівень для стибію ( $>5 \text{ мг кг}^{-1}$ ) і міді ( $>150 \text{ мг кг}^{-1}$ ) для сільськогосподарських ґрунтів [173]. Зразки, відібрані у восьми різних штатах США, мали різні значення рН – від дуже кислого (4,4) до помірно лужного (рН 8,2). Концентрації Pb і Cu були високі, тоді як концентрації Sb, As, Ni і Zn були значно нижчими [174]. Зразки поверхневого ґрунту зі звалищ, розташованих в Іспанії, що датуються Другою світовою війною, були відібрані в радіусі приблизно 3 м на кожному з них. Три з 35

іспанських полігонів показали значні профілі насичення всіма проаналізованими потенційно токсичними елементами, зокрема Zn, Pb, Hg, Cu, Cd і Ag.

Високозабрудненими територіями, що зазнали військового впливу, були військові полігони Австралії [177], Кореї [158], Іспанії [178], Канади [172], Норвегії [179] і Боснії і Герцеговини [180]. На полігоні в Австралії відбір зразків ґрунту проводився на чотирьох стрільбищах. Текстура ґрунту, як правило, піщана, з невеликою кількістю мулу і глини, зразки мали різний рівень рН - від кислого (5,3) до лужного (9,3). Значення ХСК також варіювали від 1,8 до 33,2 сммоль/кг [177]. Тут високий вміст Pb і Sb стояв поряд з набагато нижчими концентраціями As, Cu і Zn [177]. У Кореї найпоширенішими потенційно токсичними елементами на двох стрільбищах були  $Pb > Cd = Sb \gg Cu$  [158]. Порівняно з корейськими нормами, загальні середні концентрації були в 20-93 рази вищими для Pb, у два-чотири рази вищими для Cu і в 2 рази вищими для Cd.

#### **2.2.4. Поточний стан забруднення територій в зоні бойових дій в Україні**

Як зазначається у [181], найбільше воєнно-техногенне навантаження на ландшафти характерне для Луганської (Північно-Луганська), Сєвєродонецько-Лисичанської та Торецько-Горлівсько-Єнакіївської промислових агломерацій. В цих районах у пробах ґрунту вміст міді, цинку, нікелю, свинцю, стронцію, хрому, фосфору та барію значно перевищує концентрації у пробах відібраних з контрольних ділянок. Наприклад, вміст свинцю складає 35-14000 мг/кг, а міді – 35-95 мг/ кг, окремі ділянки — 250-330 мг/кг. Вміст важких металів у пробах ґрунту, відібраних на ділянках бойових дій, здебільшого перевищував фонове значення в 3-25 разів.

Наслідки бойових дій для земель були детальніше досліджені на прикладі двох ключових територій – Вільхівська громада Харківської області та Сартанська громада Донецької області. Обидві громади після початку повномасштабного вторгнення РФ на територію України стали ареною бойових

дій різної інтенсивності. Час відбору проб у Вільхівській громаді – квітень-травень 2022 року, у Сартанській – березень 2022 року.

Валовий вміст важких металів у Вільхівській ТГ склав: свинець (42 мг/кг), хром (98 мг/кг), нікель (76 мг/кг). Їхній вміст перевищує фоновий рівень і рівень гранично допустимої концентрації (ГДК): кадмій (8,5 мг/кг) у 5,6 разі; мідь (168 мг/кг) у 6,4 і 5 разів.

У пробах відібраних у Сартанській ТГ вміст кадмію змінюється від 7 до 11,5 мг/кг та перевищує значення ГДК у 7,6 разів. Вміст міді (50 мг/кг) перевищує фонові значення та значенням ГДК у 1,8 і 1,5 разів. Вміст цинку становить 215 мг/кг із перевищеннями ГДК у 4,3 і 3,9 разів. Вміст свинцю (63 мг/кг) у 4,7 і 1,9 рази перевищує ГДК. Вміст нікелю (50 мг/кг) перевищує фоновий рівень і рівень ГДК у 3,3 і 2,5 разів. За показниками валового вмісту металів у ґрунтах основними забруднювачами є свинець та мідь. Концентрації валових форм важких металів перевищують фонові значення та ГДК в 1,5-7,6 разів.

Внаслідок збройного конфлікту багато українських громад залишилися без очищення стічних вод, що призвело до забруднення поверхневих вод. Наприклад, знімки дистанційного зондування показали, що забруднені стічні води були скинуті в Каховське водосховище після зупинки очисних споруд під Запоріжжям.

Річки та мережі зрошувальних каналів, які є природними бар'єрами для пересування військ, також стали місцем захоронення військових об'єктів. Розкладання боєприпасів призводить до вивільнення важких металів і токсичних вибухових сполук. І ця проблема буде актуальною ще протягом багатьох десятиліть. Зокрема, це матиме важливе значення для південних регіонів України, де існує розгалужена мережа зрошувальних каналів. Забруднена вода впливатиме на якість і врожайність сільськогосподарських культур.

У червні-липні 2022 року вперше було зафіксовано сліди нафтопродуктів в районі поверхневого питного водозабору в басейні річки Сіверський Донець, а також перевищення концентрацій ртуті, азоту амонійного, нітритів, поліароматичних вуглеводнів, важких металів та інсектицидів. А численні відключення електроенергії на Донбасі збільшили загрозу забруднення водних джерел шахтними водами через збої в роботі насосного обладнання [182].

Все це створює значне забруднення як ґрунтів, так в подальшому і підземних вод цілим спектром потенційно токсичних елементів. Особливості даній ситуації надає той факт, що на півдні України зосереджена велика частина сільськогосподарських угідь, тому необхідно вже розробляти низку заходів задля реабілітації порушених воєнними діями земель, а також вирішення проблеми очищення природних вод, що використовуються як для зрошення, так і для питного водокористування.

## **Висновки до розділу 2**

Гірничодобувна діяльність як і бойові дії призводять до забруднення ґрунтів іонами важких металів.

За роки промислово-господарської діяльності людини на території України було утворено і накопичено понад 1 млн м<sup>3</sup> відходів у вигляді породних відвалів. Вміст важких металів у відвальних породах вугільних шахт та підтериконових водах у багато разів перевищує гранично допустимі концентрації.

Зброя та вибухові речовини містять матеріали, важкі метали та органічні речовини, які забруднюють місця вибухів і потрапляють у навколишнє середовище. Металеві залишки є одними з найбільш довготривалих наслідків війни в зонах, що постраждали від конфлікту. Після минулих конфліктів моніторинг довкілля виявив підвищений вміст важких металів, а експерти підкреслили потенційні ризики для здоров'я людей.

Крім того, збройний конфлікт може порушити роботу об'єктів і сховищ для утилізації та переробки відходів. Це може призвести до шкідливого забруднення

грунту і води. Несанітарне видалення і небезпечне зберігання небезпечних відходів може мати серйозний і довготривалий вплив на здоров'я людей і навколишнє середовище. В районах бойових дій вміст міді та свинцю значно перевищує концентрації у пробах відібраних з контрольних ділянок. Отже, необхідно вживати заходів для зменшення негативного впливу, що створюється наявністю важких металів у ґрунтах та водах в регіонах постраждалих від бойових дій.

## РОЗДІЛ 3

### ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

У зв'язку зі зростанням людської діяльності та розвитком промисловості в усьому світі з промислових стічних вод утворюються різні сполуки, які можуть завдати значної шкоди різним організмам і навколишньому середовищу [183, 184]. Важкі метали, у порівнянні з органічними забруднювачами, є дуже шкідливими сполуками через їхню нездатність до біологічного розкладання та накопичення в живих тканинах [185]. Ці стійкі матеріали також можуть потрапляти в харчовий ланцюг через воду або пов'язані з нею екосистеми [186].

Технологія адсорбції поряд з іонним обміном є ефективним методом видалення потенційно токсичних речовин. Її перевагою є високий ступінь очищення та відносна простота в порівнянні з іншими методами. Тому пошук нових природних матеріалів та методів їх модифікування є перспективним і затребуваним напрямком сучасних досліджень.

#### **3.1 Характеристика забруднюючих речовин**

##### **3.1.1 Мідь у стічних водах**

Мідь є необхідним елементом для людського організму і відіграє вирішальну роль у синтезі ферментів, розвитку кісток і формуванні тканин [187], але вона також вважається високотоксичним металом [188]. Різні концентрації міді можуть викликати отруєння у людей, нижчих тварин та сільськогосподарських культур. Мідь часто потрапляє в організм людини через харчовий ланцюг [189]. Надлишок спожитої міді може накопичуватися в нирках, печінці, мозку, або інших органах людини, що не тільки викликає отруєння, але й може призвести до смерті людини [190]. Вдихання значної кількості пилу оксиду міді спричиняє гостре отруєння [191]. Крім того, при контакті зі шкірою мідьмісні стоки можуть викликати дерматит та екзему, а при високих концентраціях можуть призводити до некрозу шкіри [190]. З екологічної точки

зору, якщо мідевімісні стоки використовуються для зрошення сільськогосподарських угідь, іони  $\text{Cu}^{2+}$  можуть концентруватися в коренях рослин, що перешкоджає поглинанню поживних речовин і значно впливає на їхній ріст [192]. Коли концентрація іонів  $\text{Cu}^{2+}$  у воді досягає певного рівня, вони можуть бути шкідливими для водних екосистем та організмів. Зокрема, коли вміст іонів  $\text{Cu}^{2+}$  у воді досягає 0,01 мг/л, біохімічне споживання кисню водою буде пригнічуватися, і здатність водойми до самоочищення серйозно знижується [193]. Коли вміст сягає 0,1-0,2 мг/л, це призводить до загибелі водних тварин [192, 194-195]. Крім того, мідь є одним з ключових важких металів. Згідно з відповідними дослідженнями, порівняно з 2010 роком, прогнозований світовий попит на мідь у 2045-2050 роках зросте у 2,75-3,50 рази і перевищить прогнозовані запаси міді [196]. До 2100 року попит на мідь буде в 3-21 разів більше, ніж сьогодні [197]. Однак, світові запаси міді становили лише  $7,9 \times 10^8$  тон станом на 2017 рік і будуть вичерпані через 40 років при нинішніх темпах видобутку [198]. Тому обробка мідевімісних стічних вод перед скиданням може ефективно зменшити шкоду, яку ці стічні води завдають навколишньому середовищу та людям, а також забезпечити вилучення міді та використання ресурсів, з високими екологічними, економічними та соціальними вигодами для довкілля, економіки та суспільства.

### 3.1.2 Свинець у стічних водах

За даними Агентства з охорони навколишнього середовища США (USEPA) та Агентства з реєстрації токсичних речовин і захворювань (ATSDR), свинець є другою небезпечною забруднюючою речовиною після миш'яку [199]. EPA та Всесвітня організація охорони здоров'я (ВООЗ) визначають максимально допустиму межу для іонів  $\text{Pb}^{2+}$  у питній воді на рівні 15 мкг/л та 10 мкг/л відповідно [200]. Іон  $\text{Pb}^{2+}$  є високотоксичним іоном металу і може бути присутній у стічних водах акумуляторних батарей, косметичної, скляної та лакофарбової промисловості [201, 202]. Крім того, було виявлено, що частинки вихлопних газів, які утворюються внаслідок спалювання етилованого бензину в

транспортних засобах, осідають на узбіччях доріг або в поверхневих стоках [203]. Високий рівень впливу іонів  $Pb^{2+}$  спричиняє ураження нервової системи дітей, анемію, ниркову недостатність, набряк мозку та цироз печінки [204]. Крім того, для усунення шкідливого впливу на наземні та водні живі системи необхідно видаляти іон  $Pb^{2+}$  з води та стічних вод.

Видалення іонів  $Pb^{2+}$  з води традиційними методами, такими як електрохімія, осадження або іонний обмін, має низку обмежень. Наприклад, задокументовано низьку ефективність, високу вартість, утворення вторинних забруднювачів і низьку селективність при використанні цих поширених методів [205].

Тому технологія адсорбції широко використовується для видалення важких металів, а також інших забруднювачів з води через її економічну ефективність, простоту експлуатації та екологічність, а також можливість регенерації адсорбенту [206, 207].

## **3.2 Характеристика природних сорбційних матеріалів**

### **3.2.1 Характеристика клиноптилоліту**

Клиноптилоліт – один з найбільш поширених високочастотних цеолітів, вперше був описаний в 1890 [208]. За обсягом вільного внутрішньокристалічного простору клиноптилоліт відносять до середньопористих цеолітів, його загальна пористість становить у середньому 30%, а питома поверхня досягає близько 105  $cm^2/g$ . Густина мінералу змінюється в межах 2,11 – 2,2  $g/cm^3$ . Вода, що заповнює внутрішньокристалічний простір клиноптилоліту, має здатність оборотно видалятися в широкому діапазоні температур (від кімнатної до 650  $^{\circ}C$ ), при цьому не руйнуючи його структури (дегідратація) [209].

Клиноптилоліт – один з ефективних сорбентів, що виявляє молекулярно-ситову дію до різних газоподібних і рідких речовин (особливо до полярних молекул). Цей мінерал має високі значення швидкостей поглинання і адсорбційної ємності, поступаючись тільки синтетичним цеолітам. Основна

частина адсорбційної ємності припадає на внутрішньокристалічний об'єм, а на зовнішній поверхні кристалів цеоліту адсорбується близько 1% речовини [210].

У сокирницькій клиноптилолітовій породі клиноптилоліт складає близько 70%. Обмінна ємність сокирницького клиноптилоліту дорівнює 1,23 мг-екв/г повітряно-сухого зразка. Склад обмінного комплексу:  $K^+$  - 0,02;  $Na^+$  - 0,13;  $Ca^{2+}$  - 1,08 мг-екв/г. Сорбційна ємність природного зразка по воді за різних відносних тисків її парів ( $p/p_0$ ): 0,2-5,2; 0,4-5,6; 0,6-5,9; 0,8-6,3; 0,95 - 6,6 ммоль / г [209].

На відміну від інших висококремнистих цеолітів, клиноптилоліт має поступове зниження селективності зі збільшенням вмісту в ньому двовалентного катіону. Ряд селективності для клиноптилоліту, отриманий зіставленням термодинамічних параметрів обміну (стала обміну, вільна енергія обміну і т. д.) деяких катіонів, має вигляд:  $Cs > Rb > K > NH_4 > Pb > Ag > Ba > Na > Sr > Ca > Li > Cd > Cu > Zn$  [210]. Згідно з цими даними катіони можна розділити на кілька груп близькості їх фізико-хімічних властивостей, а саме  $Cs^+$ ,  $Rb^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$ ;  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ . У цих групах має місце прямолінійна залежність логарифму термодинамічних параметрів обміну від радіусу протиіону [211]. Таким чином, селективність клиноптилоліту до різних катіонів визначається також їх фізико-хімічними властивостями, і для кожної групи з близькими властивостями вона прямо пропорційна іонному радіусу. Поведінка катіонів  $NH_4^{4+}$ , а також  $Li^+$  в іонообмінних реакціях на клиноптилоліті не підпорядковується вищезазначеним закономірностям [211, 212]. Ймовірно, це зумовлено відсутністю у клиноптилоліті вузьких каналів або закритих порожнин, у яких цей катіон міг би затримуватися. Наявність каналів і порожнин досить великого розміру в його структурі та значної гідратної оболонки, що оточує іон  $Li^+$ , призводить до його слабкої електростатичної взаємодії з алюмосилікатним каркасом цеоліту [211]. Експериментально встановлено, що селективність клиноптилоліту по відношенню до іону амонію нижча, ніж це можна очікувати, виходячи з його іонного радіусу та сильної гідратаційної здатності. При входженні цього катіону

в каркас клиноптилоліту відбувається не зменшення гідратної оболонки, як у випадку з іншими катіонами, а зміна форми і відповідно зменшення радіуса поперечного перерізу [211].

Завдяки впорядкованій системі внутрішніх каналів і порожнин, адсорбція в них задовольняє ізотермі I типу за класифікацією Брунауера [213] або ізотермі Ленгмюра [214]. Ізотерми адсорбції на цеолітах не мають гістерезису, характерного для аморфних мікропористих адсорбентів. Тому в силу оборотності процесів адсорбції і десорбції описуючі їх криві збігаються між собою. Дослідження адсорбційних властивостей клиноптилоліту виконувались Р. М. Баррером [215], М. М. Дубініним [216] та ін. Встановлено, що тип переважаючих обмінних катіонів чинить значний вплив на сорбційні властивості даного цеоліту.

### 3.2.2 Характеристика глауконіту

Глинистий мінерал глауконіт — природний тришаровий шаруватий алюмосилікат. Термін глауконіт використовувався в двох значеннях. Найчастіше його використовували як морфологічний термін для зеленуватих зерен розміром як пісок, знайдених в осадових породах, а також як назву певного виду мінералу, гідратованого залізного слюдяного глинистого мінералу. Ці два поняття не є синонімами, оскільки не весь глауконіт складається виключно з мінералу глауконіту, а останній не обмежується такими гранулами.

Мінерал глауконіт у широкому сенсі є випадковим чергуванням нерозширюваних шарів розміром  $10\text{\AA}$  та розширюваних монтморилонітових шарів. Кількість останніх може перевищувати 50 %, але прийнято обмежувати під назвою "глауконіт" у строгому сенсі різновидами з менш, ніж 10 % розширюваних шарів. Різниця в кількості розширюваних шарів пояснює багато виявлених варіацій у властивостях глауконіту, включаючи хімічний склад (особливо вміст калію), термічні характеристики, здатність до катіонного обміну, колір, показник заломлення та питому вагу. Вважається, що мінеральний

глауконіт утворюється шляхом поглинання калію та заліза деградованою шаровою силікатною решіткою з низьким зарядом та усуненням інших типів силікатної решітки за відповідних умов навколишнього середовища, з яких найбільш критичним є окисно-відновний потенціал [217].

Глауконіт містить багатовалентні іони заліза, алюмінію та магнію, укладені між двома плоскими силікатними шарами, які також містять групи  $\text{OH}^-$ ; потрібні шари, що чергуються з шаром молекул води та лужноземельних металів, зокрема калію. Глауконіт досліджувався як природний адсорбент для видалення металів, урану та торію.

### **3.3 Методики експериментальних досліджень**

#### **3.3.1. Підготовка зразків до аналізу**

В якості сорбційних матеріалів використовували природний клиноптилоліт (рН водної витяжки - 7,75; насипна густина -  $947 \text{ кг/м}^3$ ) та глауконіт (рН водної витяжки - 8,6; насипна густина -  $1049,85 \text{ кг/м}^3$ ). Зразки були попередньо промиті, зважені та висушені при  $80^\circ\text{C}$  до постійної ваги. Після висушування зразки просіювали. Для дослідження було обрано фракцію частинок розміром 0,8-1,2 мм.

#### **3.3.2. Методика модифікування**

Для покращення адсорбційних властивостей природні зразки попередньо обробляли: прожарюванням при  $550^\circ\text{C}$  протягом 3 годин або мікрохвильовою обробкою протягом 10 хвилин при 790 Вт.

Для сорбційних досліджень були обрані такі природні та попередньо оброблені сорбенти:

- 1)  $K_{\text{прир}}$  – природний клиноптилоліт;
- 2)  $K_{\text{терм}}$  – прожарений клиноптилоліт;
- 3)  $K_{\text{НВЧ}}$  – НВЧ-опромінений клиноптилоліт;

- 4) Г\_прир – природний глауконіт;
- 5) Г\_терм – прожарений глауконіт;
- 6) Г\_НВЧ – НВЧ-опромінений глауконіт.

### **3.3.3. Визначення концентрації важких металів**

Концентрацію іонів  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Pb}^{2+}$  визначали методом прямої потенціометрії за допомогою іономіра AI-125 з відповідними електродами.

### **3.3.4. Визначення складу та структури експериментальних зразків сорбційних матеріалів**

#### *Рентгенофлуоресцентний аналіз*

Рентгенофлуоресцентний аналіз проводили з використанням Elvax Light SDD відповідно до вимог ISO 29581.

#### *Рентгенофазовий аналіз*

Рентгеноструктурні експерименти проводили з використанням стандартної процедури порошкової дифракції. Рентгенограми були записані на приладі AERIS Research (Malvern PANalytical) -  $\text{CuK}\alpha$ , крок  $0,022^\circ$ .

#### *Електронна мікроскопія*

Морфологію поверхні порошкоподібних зразків вивчали методом скануючої електронної мікроскопії (SEM). Якісний та кількісний склад зразків визначали за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS) на електронному мікроскопі Tescan Vega3 LMU, оснащеному сучасною системою Oxford Instruments Aztec ONE (CCD Si дрейфовий детектор X-MaxN20). Перед дослідженням порошки зразків наносили на електропровідну плівку. Експерименти проводили при W-катодній напрузі 20-25 кВ. SE-детектор характеризує морфологію поверхні і деталізує її нерівності, тоді як BSE-детектор показує контраст фаз з різним елементним наповненням.

### *Вимірювання площі питомої поверхні BET*

Питому поверхню розраховували за рівнянням BET (Брунауера-Еммета-Теллера). Вимірювання проводили за допомогою автоматизованого високовакуумного газосорбційного аналізатора Quantachrome Autosorb-iQ-KR/MP.

#### **3.3.5. Методика визначення точки нульового заряду**

Ізоелектричну точку матеріалів визначали за методом, описаним у [218]. 0,5г досліджуваного зразка вносили в 50 мл розчину з різним початковим рН (1,0-13,0). Через 24 год визначали рівноважний рН розчину. На основі графіка залежності зміни рН від початкового значення рН визначали точку нульового заряду як точку перетину графіка з віссю абсцис.

рН розчину визначали за допомогою рН-метра Voltcraft PH-100.

#### **3.3.6. Методика дослідження сорбції у статичних умовах**

Для визначення часу встановлення рівноваги використовували робочі розчини  $\text{CuCl}_2$  з концентрацією 67 мг/л та  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  з концентрацією 6,55 мг/л. Робочі розчини готували з модельного розчину шляхом розбавлення. В колби об'ємом 100 мл додавали 10, 20, 40, 50, 60, 80 мл модельного розчину і доводили до мітки бідистильованою водою. Для кожного типу зразків готували вісім склянок фіксованого об'єму (0,1 л) з розчинами різної концентрації і додавали до них 1 г адсорбенту, перемішували і залишали на 24 години. Розчини аналізували на вміст відповідних іонів. Усі досліди повторювали тричі.

Максимальну рівноважну адсорбційну ємність визначали за співвідношенням між кількістю адсорбованого металу  $q_e$  [мг/г] та рівноважною концентрацією  $C_e$  [мг/л] [219]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, \quad (1)$$

де  $C_0$  - початкова концентрація іонів, мг/л;  $C_e$  - рівноважна концентрація іонів в розчині, мг/л;  $V$  - об'єм розчину, л;  $m$  - маса адсорбенту, г.

Потім розчини фільтрували та аналізували на вміст іонів  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ .

Для опису адсорбції у статичних умовах було обрано чотири двопараметричні та п'ять трипараметричних ізотермічних моделі. У таблиці 3.1 наведено відповідні моделі, використані в цьому дослідженні.

Таблиця 3.1

## Рівняння моделей ізотерм адсорбції

| К-ть параметрів | Модель адсорбції     | Формула                                                                   | Номер рівняння | Посилання |
|-----------------|----------------------|---------------------------------------------------------------------------|----------------|-----------|
| Два             | Ленгмюра             | $q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$                                   | 2              | [214]     |
|                 | Фрейндліха           | $q_e = K_F C_e^{1/n}$                                                     | 3              | [220]     |
|                 | Темкіна              | $q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e)$                                         | 4              | [221]     |
|                 | Дубиніна-Радускевича | $q_e = q_m \exp(-B e^2)$<br>$e = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right)$ | 5              | [222]     |
| Три             | Ленгмюра-Фрейндліха  | $q_e = \frac{q_m (K_{LF} C_e)^{n_{LF}}}{1 + (K_{LF} C_e)^{n_{LF}}}$       | 6              | [223]     |
|                 | Редліха-Петерсона    | $q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta}$                           | 7              | [224]     |
|                 | Тоса                 | $q_e = \frac{q_m b_T C_e}{(1 + b_T C_e^{n_T})^{1/n_T}}$                   | 8              | [225]     |

Продовження таблиці 3.1

|  |           |                                                                                                                                |    |       |
|--|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|-------|
|  | Арановича | $q_e$<br>$= \frac{q_m C_{Ar} \frac{C_e}{C_s}}{\left(1 - \frac{C_e}{C_s}\right)^{1/2} \left(1 + C_{Ar} \frac{C_e}{C_s}\right)}$ | 9  | [226] |
|  | Хілла     | $q_e = \frac{q_H \cdot C_e^{n_H}}{K_D + C_e^{n_H}}$                                                                            | 10 | [227] |

Нелінійне моделювання було виконано за допомогою програмного продукту GraphPad Prism 9.0.

### 3.3.7. Методика дослідження кінетики сорбції

Кінетику сорбції аналізували за допомогою чотирьох відомих моделей: моделі Бойда [228], Морріса-Вебера [228], моделі псевдопершого (PFO) [229] та псевдодругого порядку (PSO) [230].

Модель Морріса-Вебера [228] представлена рівнянням:

$$q = k_{ip} \cdot t^{0.5} + C_i \quad (11)$$

де  $k_{ip}$  – константа швидкості, мг/г.хв<sup>0,5</sup>;  $C_i$  – концентрація на рівні граничного шару  $i$ , мг/г. Якщо  $C_i < 0$ , то лімінуючою стадією є зовнішня дифузія; якщо  $C_i > 0$ , то процес адсорбції є досить складним і включає більше однієї дифузійної стадії.

Для визначення лімітуючої стадії процесу пропонується використовувати модель Бойда, яка виражається таким чином:

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \exp(-B_t), \quad (12)$$

де  $B_t$  є функцією  $F$ , тобто  $F = q_t/q_e$ , де  $q_t$  і  $q_e$  – кількість адсорбованої речовини на частинці в момент часу  $t$  і в стані рівноваги, відповідно.

У випадку  $F > 0.85$ ,  $B_t$  виражається рівнянням:

$$B_t = -0.4977 - \ln(1 - F) \quad (13)$$

На основі графіка  $B_t=f(t)$  робиться висновок про лімітуючий фактор.

Модель PFO [229] описується рівнянням:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) , \quad (14)$$

де  $q = q(t)$  - концентрація речовини в сорбенті в момент часу  $t$ ,  $q_e$  - рівноважна концентрація в сорбенті,  $k_1$  - константа для моделі PFO. Початковою умовою, що описує відсутність речовини в сорбенті в початковий момент часу, є  $q(0) = 0$ . В інтегральній формі модель PFO може бути записана як

$$q = q_e(1 - e^{-k_1 t}), \quad (15)$$

або зведена до лінеаризованої форми

$$\ln(q_e - q) = -k_1 t + \ln q_e . \quad (16)$$

Лінеаризоване рівняння (16) використовується для знаходження коефіцієнта  $k_1$  з експериментальних даних. Це робиться шляхом побудови лінії тренду для залежності  $\ln(q_e - q)$  від  $t$ . Але для цього необхідно знайти рівноважну концентрацію в адсорбенті  $q_e$ , яку часто приймають за максимальну концентрацію речовини в ньому, або знаходять методом проб і помилок. Тому доцільніше використовувати залежність (15) замість (16), а невідомі параметри  $k_1$  і  $q_e$  знаходити шляхом знаходження розв'язку, мінімізуючи суму квадратів різниць експериментальних і розрахункових значень концентрації речовини в сорбенті  $q$  згідно з (15).

Модель PSO [230] також дуже часто використовується для опису кінетики сорбції. Вона описується рівнянням:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2, \quad (17)$$

де  $k_2$  - константа моделі PSO.

Враховуючи початкову умову, в інтегрованому вигляді модель PSO має вигляд:

$$q = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}, \quad (18)$$

або в лінеаризованому вигляді

$$\frac{t}{q} = \left( \frac{1}{q_e} \right) t + \frac{1}{k_2 q_e^2}. \quad (19)$$

У випадку моделі PSO, на відміну від моделі PFO, значення коефіцієнтів лінійного зв'язку між  $t/q$  і  $t$  можна знайти з експериментальних даних. Тому з лінеаризованого рівняння (19) обчислюємо  $q_e$  та  $k_2$  за експериментальними даними, попередньо знайшовши коефіцієнти лінії тренду, і використовуємо їх у моделі PSO (17).

### 3.3.8. Методика дослідження сорбції у динамічних умовах

У лабораторії екологічної безпеки Львівського державного університету безпеки життєдіяльності був встановлений експериментальний стенд з чотирма адсорбційними колонками, фото якого наведено на рис. 3.1.

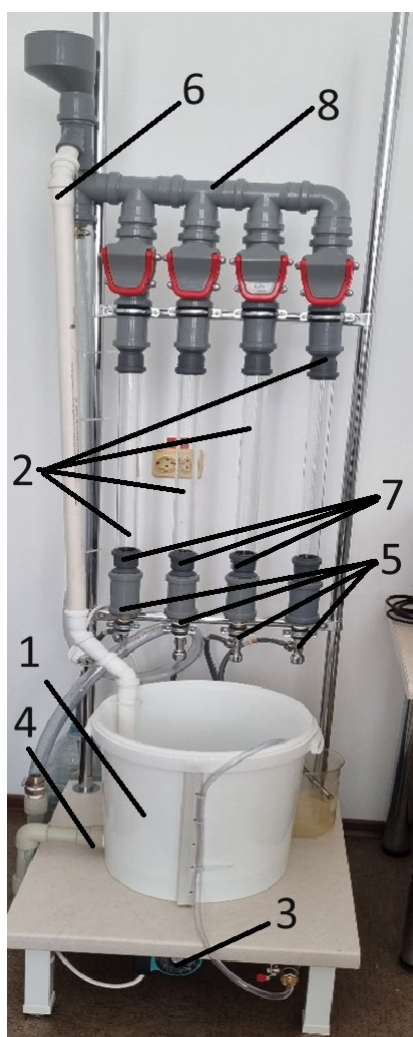


Рисунок 3.1 - Експериментальний стенд-установка для дослідження адсорбції у динамічних умовах: 1 - резервуар для стічних вод, 2 - фільтраційні колони, 3 - живильний насос, 4 - точка відбору (до фільтрації), 5 - точка збору фільтрату, 6 - переливна труба, 7 - утримуючий шар; 8 - труба розподілу стічних вод до колонок.

З солей міді ( $\text{CuCl}_2$ ) та свинцю ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) готували розчини (по 18 л), який заливали в резервуар (рис. 3.1), звідки по розподільчій трубі подавали до трьох адсорбційних колонок за допомогою насоса. Адсорбцію проводили протягом 2 години та 20 хв, за цей час з кожної колонки витікало 2,8 л відповідного розчину. Швидкість потоку встановлювали на рівні 20 мл/хв. Шари клинцитолітових зразків засипалися на опорний шар в трьох колонах. Діаметр трубки становив

36 мм. Для заповнення колон використовували гранули клиноптилоліту з розміром фракції 0,8-1,2 мм. В кожену колонку засипали по 30 г досліджуваного зразка, висота шару у колонці складала 3 см. Витрату води встановлювали на рівні 1,2 л/год.

Під час експериментів шар адсорбента був повністю заповнений розчином, подача здійснювалася зверху вниз. Проби відбирали через 5 хв, 10 хв, 15 хв, 30 хв, 45 хв, 140 хв, з усіх колонок одночасно. Вимірювання концентрації проводили згідно з методикою описаною у пп.3.3.3. Кожне вимірювання проводили тричі і представляли середні значення результатів. Значення показників відрізнялися на 6-12 відсотків.

Ефективність видалення металів  $E_i$  (%) з розчину в кожній колонці розраховували за формулою (20):

$$E_i = \frac{C_0 - C_i}{C_0}, \quad (20)$$

де  $C_0$  – початкова концентрація відповідного металу у розчині мг/л;  $C_i$  – концентрація металу після очищення, мг/л.

### **Висновки до розділу 3**

Клиноптилоліт та глауконіт зарекомендували себе як ефективні сорбенти. Клиноптилоліт володіє молекулярно-ситовими властивостями до різних газоподібних і рідких речовин. Глауконіт досліджувався як природний адсорбент для видалення металів, урану та торію. Для покращення адсорбційних властивостей природні зразки клиноптилоліту та глауконіту попередньо обробляли прожарюванням при 550 °С протягом 3 годин або мікрохвильовою обробкою протягом 10 хвилин при 790 Вт.

Для дослідження структури та складу експериментальних зразків сорбційних матеріалів застосовували методи рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового аналізів, електронної мікроскопії. Концентрацію іонів  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Pb}^{2+}$  визначали методом прямої потенціометрії.

Для опису адсорбції у статичних умовах було обрано чотири двопараметричні (Ленгмюра, Фрейндліха, Темкіна, Дубиніна-Радущкевича) та п'ять трипараметричних (Ленгмюра-Фрейндліха, Редліха-Петерсона, Тоса, Арановича, Хілла) ізотермічних моделі. Нелінійне моделювання було виконано за допомогою програмного продукту GraphPad Prism 9.0.

Кінетику сорбції аналізували за допомогою чотирьох відомих моделей: моделі Бойда, Морріса-Вебера, моделі псевдопершого та псевдодругого порядку.

Для дослідження ефективності сорбції важких металів клиноптилолітом у динамічних умовах був зібраний та встановлений експериментальний стенд з чотирма адсорбційними колонками у лабораторії екологічної безпеки Львівського державного університету безпеки життєдіяльності.

## РОЗДІЛ 4

### РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТА СОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПРИРОДНИХ СОРБЕНТІВ

#### 4.1 Рентгенофазовий аналіз

Рентгенограми природних клиноптилоліту та глауконіту наведено на рис.4.1. З діаграми видно, що основною фазою клиноптилоліту є геландит (карта 04-011-6605 JCPDS) з незначними кількостями калієво-алюмінієвого гідрату оксиду кремнію (карта 04-012-3686 JCPDS), оксиду кремнію (карта 00-061-0035 JCPDS) та мусковіту (карта 01-082-0576 JCPDS).

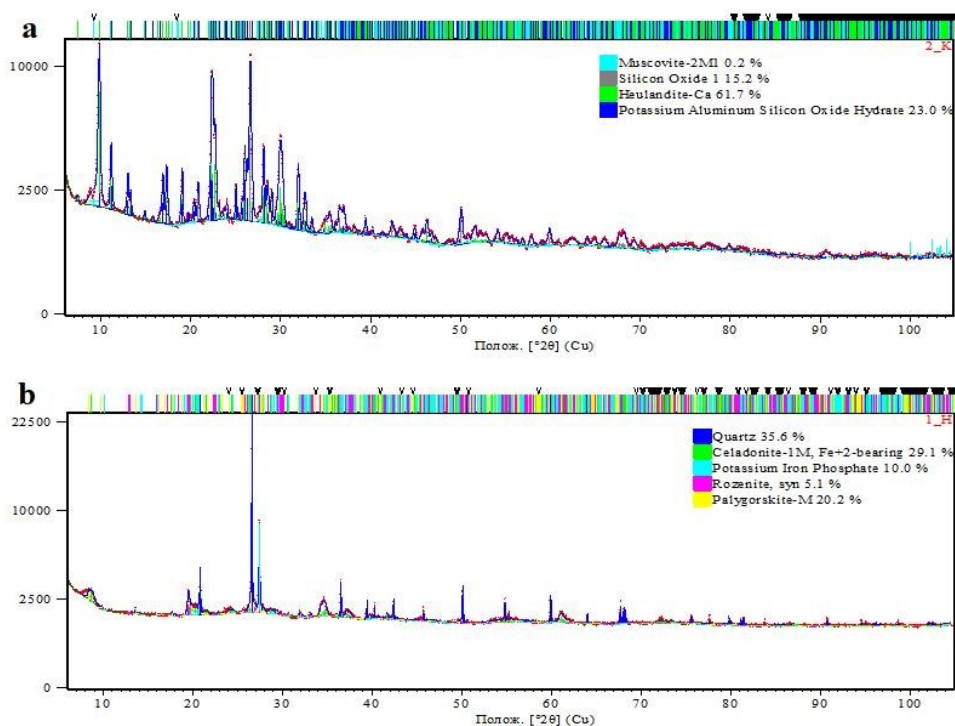


Рисунок 4.1 – Дифрактограма а) природного клиноптилоліту;  
б) природного глауконіту

Геландит і клиноптилоліт мають дуже схожі рентгенівські дифракційні картини. Різниця полягає у співвідношенні Si/Al та вмісті Ca/K+Na. У геландиті

$\text{Si}/\text{Al} < 4$ , а в клиноптилоліті  $\text{Si}/\text{Al} > 4$ . У клиноптилоліті переважають Na і K, а в геландиті - Ca. Беручи до уваги результати EDX-аналізу, наведені в таблиці 4.1, можна припустити, що цеоліт, визначений за рентгенограмою, є клиноптилолітом, а не геландитом.

Таблиця 4.1

## EDX природного клиноптилоліту

| Вміст, % |      |      |      |       |      |      |      |      |
|----------|------|------|------|-------|------|------|------|------|
| O        | Na   | Mg   | Al   | Si    | K    | Ca   | Ti   | Fe   |
| 68.96    | 0.55 | 0.45 | 5.05 | 22.60 | 1.04 | 0.95 | 0.09 | 0.31 |

Структура глауконіту вказує на те, що основними фазами є кварц (карта 01-070-3755 JCPDS), селадоніт (карта 01-083-2008 JCPDS) і палигорськіт (карта 04-018-3208 JCPDS) з незначними кількостями калієвого залізофосфату (карта 04-011-773 JCPDS) і розеніту (карта 04-015-4808 JCPDS).

#### 4.2. Рентгенофлуоресцентний аналіз

Загалом вміст оксидів заліза в глауконіті (13,66%) значно вищий, ніж у клиноптилоліті (2,4%), тоді як клиноптилоліт багатший на оксиди кремнію та алюмінію.

Висока температура викликає дегідроксилювання поверхні і, як наслідок, зміни в розподілі активних центрів різних типів. Як показують результати рентгенофлуоресцентного аналізу (рис. 4.2) прожареного природного клиноптилоліту, термічна обробка при 550 °C призводить до збільшення відносного вмісту оксидів алюмінію з 13,85 до 20,5%, поряд зі зменшенням вмісту оксидів кремнію з 77,5 до 69,63%. Такі зміни у співвідношенні  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  можуть мати значний вплив на селективність досліджуваного матеріалу. Натомість прожарювання природного глауконіту призводить до збільшення

вмісту оксиду кремнію з 66,0 до 72,25% та зменшення відносного вмісту оксидів заліза з 13,66 до 10,61%.

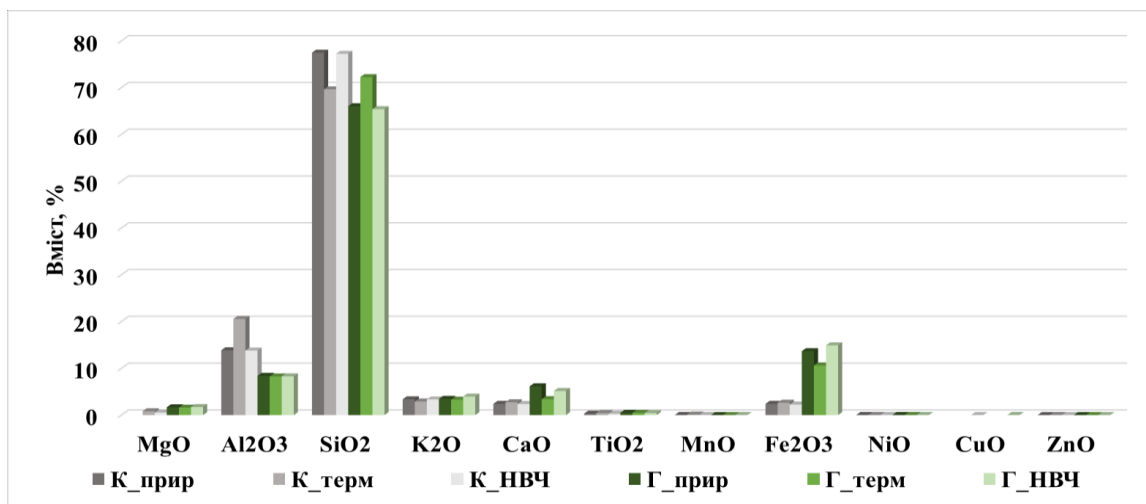


Рисунок 4.2 – Склад вихідних зразків сорбентів

Результати рентгенофлуоресцентного аналізу відпрацьованих адсорбентів представлені на рис. 4.3 і 4.4. Як показали результати вимірювань, сорбційна ємність зразків глауконіту щодо міді перевищує сорбційну ємність клиноптилолітових зразків. Зокрема, вміст оксиду міді у складі природного клиноптилолітового зразка складає 0,699%, тоді як у глауконітовому – 1,112 %. Термічна обробка зменшує сорбційні характеристики обидвох зразків, ймовірно за рахунок спікання. Натомість, мікрохвильове опромінення сприяє зв'язуванню іонів  $\text{Cu}^{2+}$  з поверхнею природних зразків. Таким чином, опромінення клиноптилоліту збільшує вміст  $\text{Cu}^{2+}$  з 0,699 до 0,889%, а глауконіту з 1,112 до 1,163%. Також спостерігається вимивання кальцію при контакті поглиначів з розчинами важких металів.

Очевидно, що термічна обробка клиноптилоліту значно покращує його адсорбційну здатність по відношенню до іонів  $\text{Pb}^{2+}$ , тоді як по відношенню до іонів  $\text{Cu}^{2+}$  - погіршує. Початковий вміст  $\text{Pb}^{2+}$  у всіх досліджуваних зразках

становив  $< 0,01\%$ , тоді як після тривалого контакту  $Pb^{2+}$  його вміст у природному клиноптилоліті збільшився до  $2,66\%$ , а в термічно обробленому зразку - до  $6,035\%$ . Мікрохвильове опромінення не призвело до суттєвих змін сорбційної здатності клиноптилоліту, вміст  $Pb^{2+}$  збільшився лише до  $2,4\%$ .

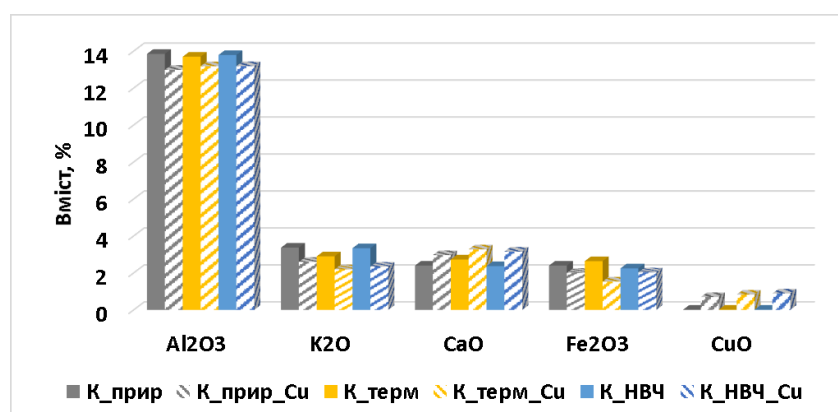


Рисунок 4.3 – Результати рентгенофлуоресцентного аналізу зразків клиноптилоліту до та після сорбції іонів  $Cu^{2+}$

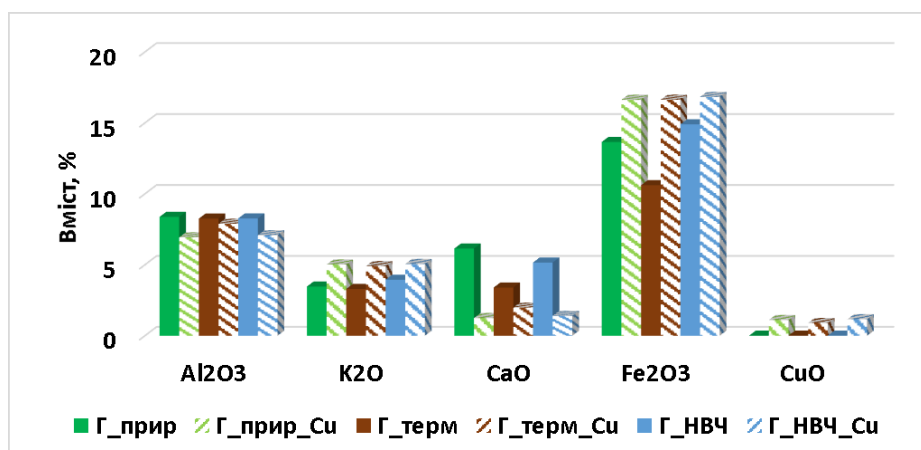


Рисунок 4.4 – Результати рентгенофлуоресцентного аналізу зразків глауконіту до та після сорбції іонів  $Cu^{2+}$

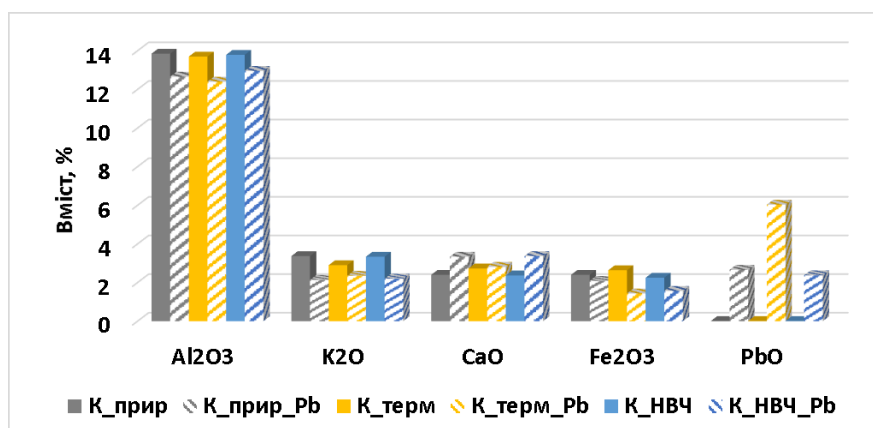


Рисунок 4.5 – Результати рентгенофлуоресцентного аналізу зразків клиноптилоліту до та після сорбції

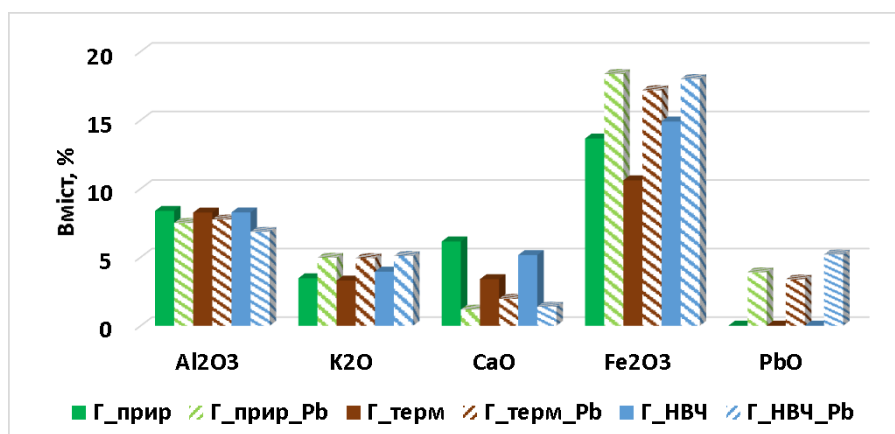
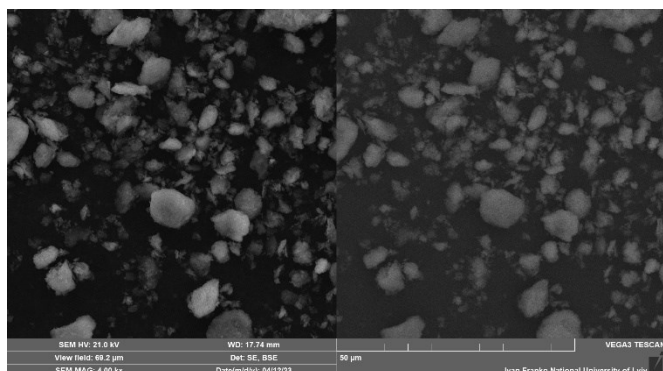


Рисунок 4.6 – Результати рентгенофлуоресцентного аналізу зразків глауконіту до та після сорбції

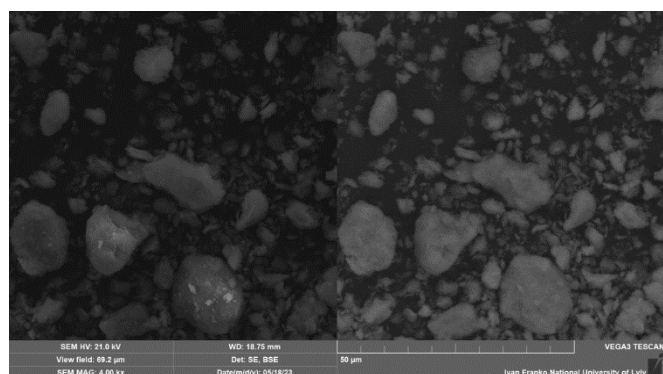
Натомість сорбційна здатність глауконіту під впливом мікрохвильового опромінення значно покращилася. Вміст іонів  $Pb^{2+}$  у зразку природного глауконіту збільшився до 3,9 %, але в результаті мікрохвильового опромінення глауконіт зміг поглинути майже в 1,5 рази більше іонів  $Pb^{2+}$ , і його вміст досяг 5,2 % від загальної маси зразка. Термічна обробка знижує сорбційну здатність глауконіту до 3,3 % за масою.

### 4.3. Скануючий електронний мікроскоп

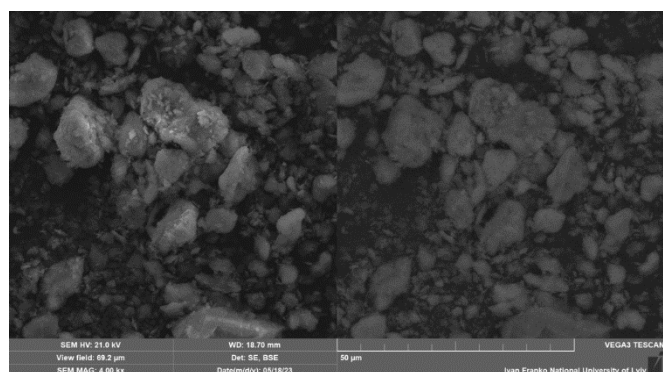
На рис.4.7 наведені мікрофотографії зразків глауконіту до та після обробки. Розмір зерен зразка становить 2-20 мкм.



а



б



в

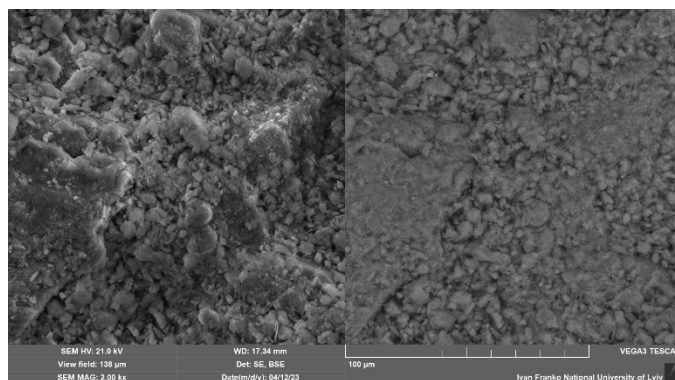
Рисунок 4.7 – СЕМ-зображення глауконіту (SE детектор зліва, BSE детектор справа): а – вихідний зразок, б – прожарений при 550 °С, в – опромінений мікрохвильовим випромінюванням

Зерна є помітно агреговані, що може свідчити про наявність кристалізаційної води. Після обробки форма зерен змінюється, а більшість великих агрегатів руйнується. Утворюються дрібніші частинки, що відрізняються більш розвинутою поверхнею, зокрема на зразку, що піддавали НВЧ-опроміненню помітні мікротріщини та відзначається зростання мікропористості. Натомість при термічному обпалі зерена набувають сферичної форми.

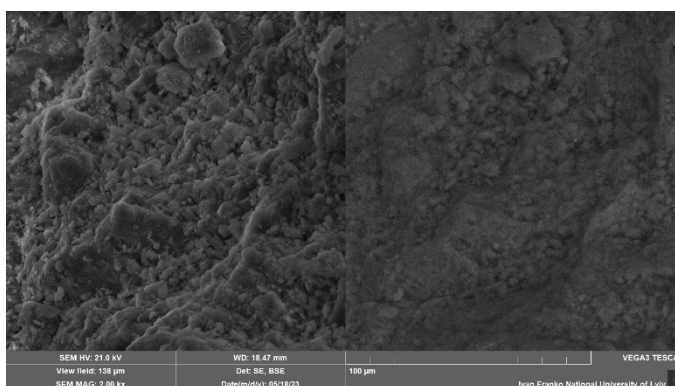
Суттєвих змін складу зразків після термічної обробки, або НВЧ-опромінення не спостерігається, оскільки внаслідок обробки лишень втрачається вода.

Загальний склад природного глауконіту є таким  $Mg/Al/Si/P/K/Ca/Fe$  4.93/10.91/57.63/2.91/7.42/3.15/13.06. Внаслідок НВЧ-опромінення розподіл основних компонентів є таким:  $Mg/Al/Si/K/Ca/Fe$  5.76/11.52/58.36/7.42/4.09/12.85. Склад зразку відпаленому у муфельній печі є близьким до попереднього і представляє:  $Mg/Al/Si/K/Ca/Fe$  5.20/11.35/59.90/7.82/3.30/12.43

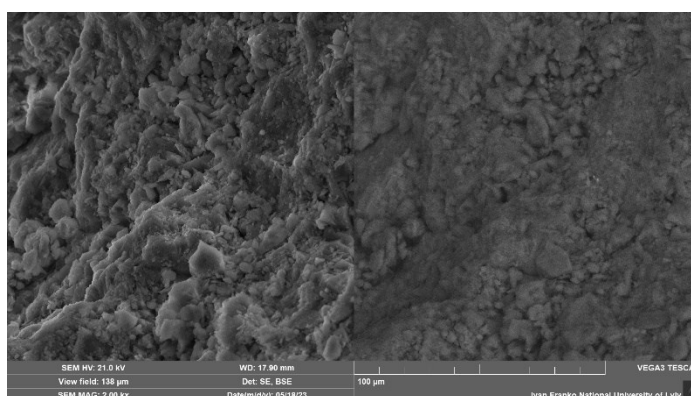
Морфологія поверхні зразків природного клиноптилоліту представлено на рис.4.8. На відміну від глауконіту, поверхня є більш монолітною і розмір кристалітів вихідного зразка є помітно меншим 2-10 мкм. Форма зерен подібна до пластівців. Термічна та мікрохвильова обробка не змінює форми зерен, однак очевидним є виокремлення агрегатів розміром 20-30 мкм від монолітної поверхні.



а



б



в

Рисунок 4.8 – СЕМ-зображення клиноптилоліту (SE детектор зліва, BSE детектор справа): а – вихідний зразок, б – прожарений при 550 °С, в – опромінений мікрохвильовим випромінюванням

Загальний склад зразка не зазнає значних змін. Співвідношення катіонів для вихідного зразка становить Na/Mg/Al/Si/K/Ca/Ti/Fe 1.17/1.07/13.39/74.41/4.45/4.00/0.35/1.16. Співвідношення елементів для зразків, відпалених у муфельній печі та опромінених у мікрохвильовій печі, становить

Na/Mg/Al/Si/K/Ca/Fe 0.72/1.48/14.59/74.25/3.47/4.21/1.28 та Na/Mg/Al/Si/K/Ca/Fe 1.35/1.05/13.94/74.46/3.84/3.94/1.41, відповідно.

#### 4.4. Площа питомої поверхні

Результати розрахунку площі питомої поверхні, площу мікро- та мезопор наведені в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2

Характеристики пористості та питомої поверхні досліджуваних зразків

| Назва зразку                  | Площа<br>питомої<br>поверхні,<br>м <sup>2</sup> /г | Площа<br>поверхні<br>пор<br>розміром<br>до 2 мкм,<br>м <sup>2</sup> /г | Площа<br>поверхні<br>пор<br>розміром<br>більше 2<br>мкм, м <sup>2</sup> /г |
|-------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| Клиноптилоліт природний       | 18,25                                              | 4,77                                                                   | 13,48                                                                      |
| Клиноптилоліт прожарений      | 11,66                                              | 0,38                                                                   | 11,28                                                                      |
| Клиноптилоліт НВЧ-опромінений | 16,22                                              | 4,21                                                                   | 12,01                                                                      |
| Глауконіт природний           | 54,99                                              | 26,0                                                                   | 28,99                                                                      |
| Глауконіт прожарений          | 43,57                                              | 14,9                                                                   | 28,67                                                                      |
| Глауконіт НВЧ-опромінений     | 50,28                                              | 20,1                                                                   | 30,18                                                                      |

Як видно з табл. 4.2, глауконіт володіє суттєво більшою питомою поверхнею, аніж клиноптилоліт. Прожарювання при 550 °С призводить до зменшення площі поверхні БЕТ з 18,254 до 11,658 м<sup>2</sup>/г у клиноптилоліту та з 54,99 до 43,57 м<sup>2</sup>/г у глауконіту. Крім того, після прожарювання значно зменшується площа мікропор, як показано на рис. 3.7, де представлено розподіл пор за розмірами. Натомість мікрохвильове опромінення зразків не призводить до суттєвих змін площі поверхні БЕТ. Отже, НВЧ-опромінювання не призводить до спікання на відміну від прожарювання. А у випадку глауконіту опромінення мікрохвилями навіть сприяє збільшенню площі зовнішньої поверхні зразка з одночасним

зменшенням площі мікропор. Тоді як прожарювання при 550 °С призводить лише до зменшення мікропористості.

Виходячи з цих результатів, можна зробити висновок, що глауконіт матиме більшу сорбційну ємність у порівнянні з клиноптилолітом, а зростання площі мезопор внаслідок НВЧ-опромінення глауконіту матиме позитивний ефект на його сорбційні характеристики.

#### 4.5. рН і точка нульового заряду

На рис.4.9 показано залежність зміни рН в розчинах при контакті з досліджуваними зразками від початкового значення рН. З рисунка видно, що точка нульового заряду припадає на значення рН 7,5-8.

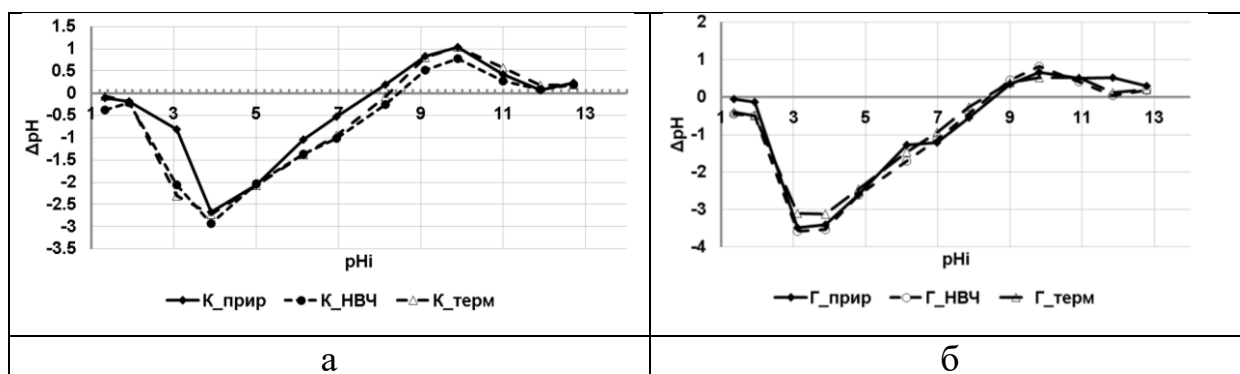


Рисунок 4.9 – Діаграма визначення точки нульового заряду для: а – зразків клиноптилоліту; б – зразків глауконіту

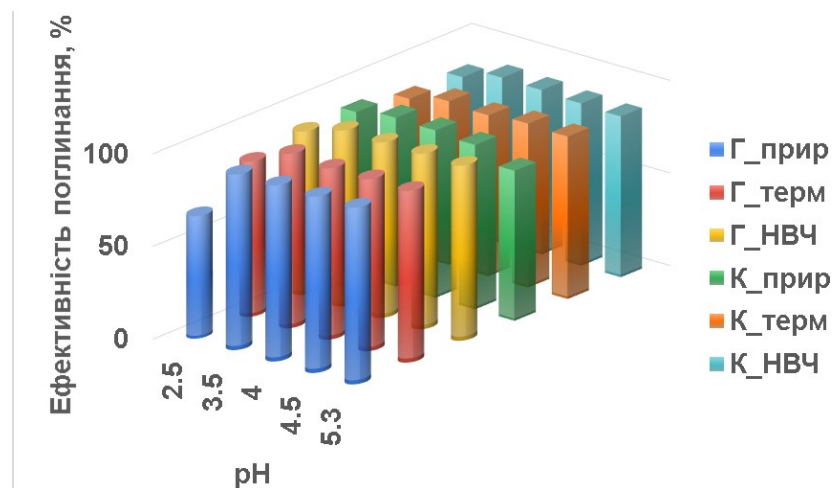


Рисунок 4.10 – Графік залежності ефективності адсорбції Рb від початкового рН

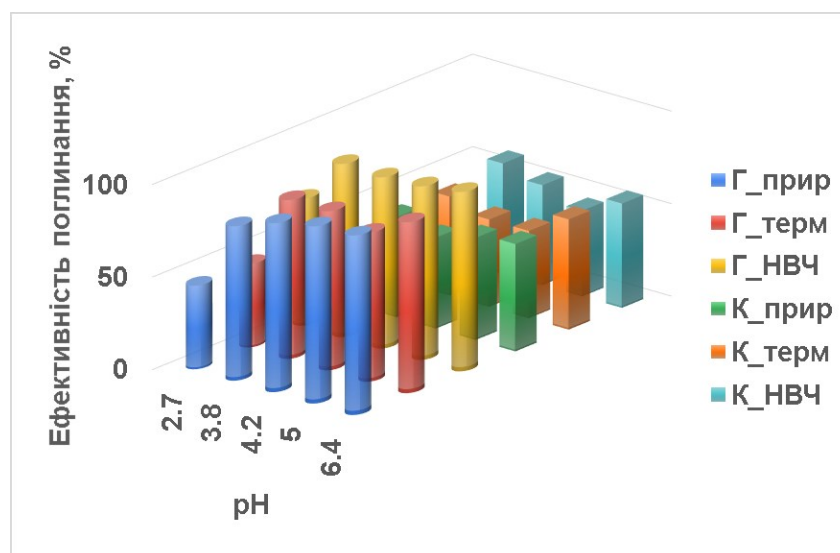


Рисунок 4.11 – Графік залежності ефективності адсорбції Си від початкового рН.

Оскільки солі міді та свинцю випадають в осад у лужному середовищі, ефективність адсорбції досліджуваних зразків визначали в діапазоні рН від 2 до 6,5. Ефективність адсорбції ( $a_{ef}$ ) визначали за таким рівнянням:

$$a_{ef} = \frac{pH_i - pH_e}{pH_i} \cdot 100\%, \quad (21)$$

де  $pH_i$  та  $pH_e$  - початкове та рівноважне значення рН розчину, відповідно.

Як видно з рис. 4.10 та 4.11, адсорбційна ефективність усіх зразків у сильноокислому середовищі ( $pH = 2$ ) є найнижчою. Зі збільшенням рН адсорбційна здатність зразків щодо свинцю поступово зростає, але вже при  $pH = 5,3$  починає знижуватися. Ця тенденція спостерігається для всіх зразків глауконіту. У зразках клиноптилоліту зниження ефективності поглинання спостерігається вже при  $pH = 4,5$ .

При поглинанні міді помітна суттєва різниця у поглинальній здатності клиноптилоліту та глауконіту. Як і у випадку зі свинцем, у сильноокислому середовищі поглинальна здатність є найнижчою, однак зі збільшенням рН вона

починає зростати і вже у слабкокислому середовищі глауконітові зразки поглинають від 85 до 92% міді, тоді як клиноптилолітові зразки ледве сягають 50% вилучення. Подальше збільшення рН має сприятливий вплив на поглинальну ємність зразків, однак при рН 6,4 максимальна ефективність поглинання не перевищує 60 % у клиноптилолітових зразків, проте дає можливість досягти майже 97 % вилучення міді зразками на основі глауконіту, а саме природним на НВЧ-стимульованим зразками.

#### **4.6. Результати дослідження статички сорбції**

##### **4.6.1. Дослідження сорбції іонів $\text{Cu}^{2+}$**

Ізотерма адсорбції характеризує розподіл молекул між рідкою і твердою фазами, коли процес адсорбції досягає рівноважного стану. Її основним завданням є встановлення максимальної адсорбційної здатності зразка, мг/г адсорбенту, в залежності від початкової концентрації в розчині. Крім того, форма ізотерми вказує на природу процесу сорбції та домінуючу структуру пор адсорбенту. Ізотерми, зображені на рис. 4.12, чітко ідентифікують різницю між адсорбційними процесами, що відбуваються на клиноптилоліті та глауконіті. Ізотерми клиноптилоліту за своєю формою подібні до ізотерми типу 3 [231]. Її отримують при одночасному формуванні моно- та полішарів, що призводить до майже експоненціального збільшення величини адсорбції. Натомість ізотерми глауконіту відповідають ізотермі типу 1 [231], що передбачає утворення одного поверхневого шару до насичення зразка. У цьому випадку можна припустити, що розміри пор не набагато більші за молекулярний діаметр адсорбату.

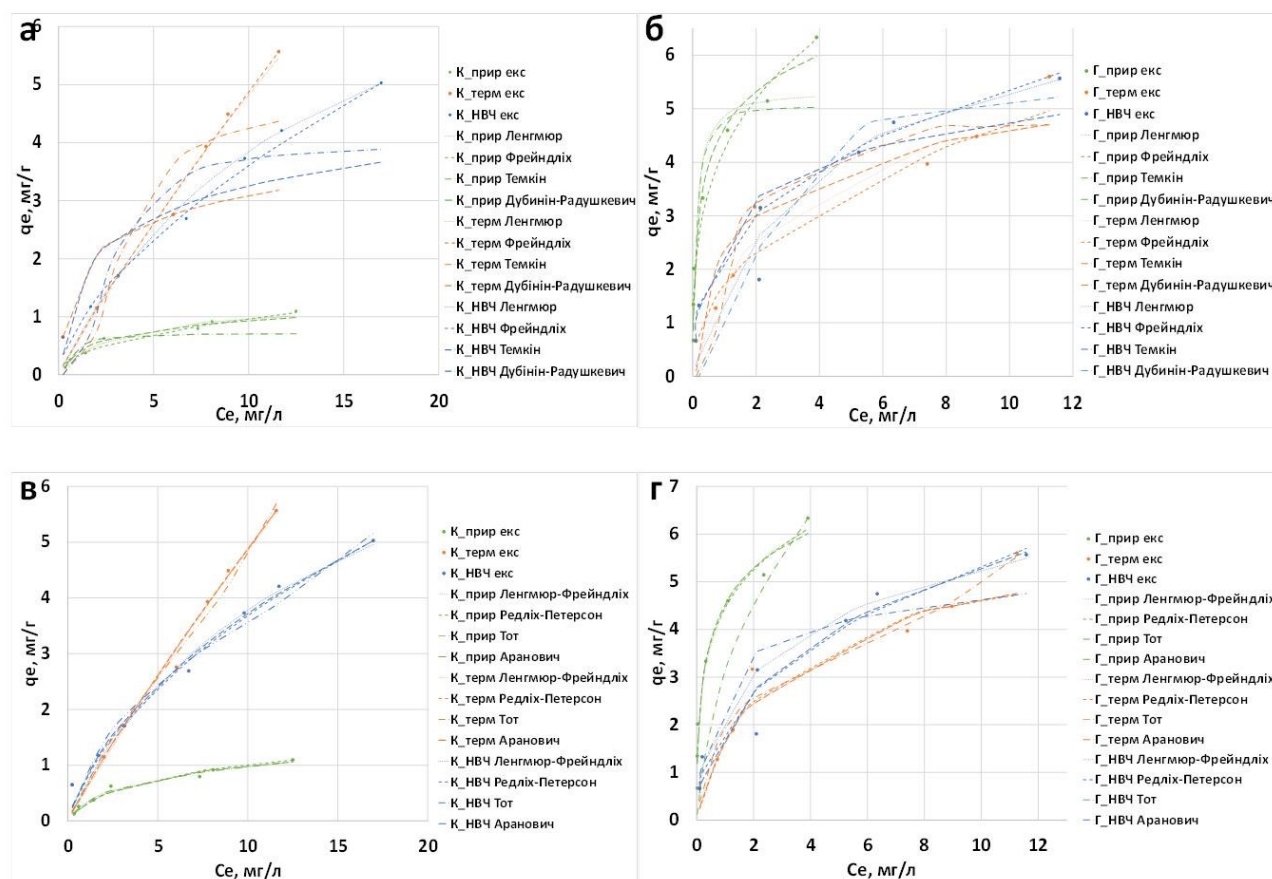


Рисунок 4.12 – Ізотерми адсорбції  $\text{Cu}^{2+}$  а) двопараметричні моделі на клиноптилоліті; б) двопараметричні моделі на глауконіті; в) трипараметричні моделі на клиноптилоліті; г) трипараметричні моделі на глауконіті

З рис. 4.12 видно, що термо- та мікрохвильова обробка значно збільшують адсорбційну здатність клиноптилоліту по відношенню до іонів  $\text{Cu}^{2+}$  та зменшують адсорбційну здатність глауконіту. Це підтверджується значеннями  $q_m$  моделей Ленгмюра, Дубініна-Радушкевича, Ленгмюра-Фрейндліха, Тота і Арановича.

Очевидно, що моделі Ленгмюра-Фрейндліха і Фрейндліха мають найкращі характеристики для узгодження з експериментальними даними природних і мікрохвильових зразків. Модель Тота добре описує лише адсорбцію на прожарених зразках. Вона поєднує в собі характеристики ізотерм Ленгмюра (при низьких концентраціях) і Фрейндліха (при високих концентраціях).

Відповідно до значень  $R^2$ , ступінь відповідності моделей ізотерм можна представити у такому порядку:

- Природний клиноптилоліт: Фрейндрліха - Тота - Ленгмюра - Фрейндрліха - Редліха - Петерсона - Ленгмюра - Арановича - Темкіна - Дубініна - Радущкевича;

- Кальцинований клиноптилоліт: Тот - Ленгмюр - Фрейндрліх - Редліх - Петерсон - Фрейндрліх - Ленгмюр - Аранович - Дубінін - Радущкевич - Темкін;

- Мікрохвильовий клиноптилоліт: Ленгмюра - Фрейндрліха - Тота - Ленгмюра - Редліха - Петерсона - Фрейндрліха - Арановича - Темкіна - Дубініна-Радущкевича;

- Природний глауконіт: Ленгмюра - Фрейндрліха (Арановича) - Фрейндрліха - Тота - Редліха-Пітерсона - Ленгмюра - Темкіна - Дубініна-Радущкевича;

- Кальцинований клиноптилоліт: Тот - Ленгмюр - Фрейндрліх - Ленгмюр - Фрейндрліх - Редліх-Пітерсон - Аранович - Дубінін-Радущкевич - Темкін;

- Мікрохвильовий клиноптилоліт: Ленгмюра - Фрейндрліха (Freundlich) - Тота - Ленгмюра - Арановича - Редліха-Пітерсона - Темкіна - Дубініна-Радущкевича.

Ці результати показали, що трипараметричні моделі підходять краще, ніж двопараметричні.

Рівняння Ленгмюра справедливе для моношарової сорбції на поверхні зі скінченим числом однакових ділянок. Значення максимальної адсорбційної ємності, визначені за моделлю Ленгмюра, становлять 1,272, 31,051 та 9,047 мг/г для природного, прожареного та мікрохвильового клиноптилоліту відповідно. Очевидно, що термічна та мікрохвильова обробка призвела до достатнього збільшення адсорбційної здатності. Натомість значення  $q_{\max}$  для природного, кальцинованого та обробленого в мікрохвильовій печі глауконіту становлять 5,369, 5,77 та 7,367 мг/г відповідно. Отже, адсорбційна здатність природного

клиноптилоліту нижча, ніж природного глауконіту, але попередня обробка значно її підвищує. Хоча попередня обробка глауконіту не сильно змінює її.

Суттєву особливість ізотерми Ленгмюра можна виразити через фактор розділення або параметр рівноваги " $R_L$ ". Він визначається залежністю [232]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (22)$$

де  $K_L$  і  $C_0$  (мг/л) - константа Ленгмюра і найвища початкова концентрація міді відповідно. Оскільки значення " $R_L$ " для досліджуваних зразків лежить між 0 і 1, процес адсорбції, що відбувається, є сприятливим.

Значення " $R_L$ ", розраховані за моделлю Ленгмюра для необроблених клиноптилоліту і глауконіту для початкової концентрації  $\text{Cu}^{2+}$  в розчині ( $C_0 = 67,28$  мг/л), становлять 0,045 і 0,0015 відповідно. Менше значення " $R_L$ " для глауконіту, ніж для клиноптилоліту, вказує на те, що адсорбція міді на природному глауконіті є більш сприятливою, ніж на клиноптилоліті. Це підтверджується експериментальними даними: адсорбційна здатність глауконіту більша, ніж у клиноптилоліту (рис.4.12).

Такий же висновок можна зробити з результатів моделювання в рамках ізотерми Фрейндліха. При сприятливому процесі адсорбції значення показника експоненти " $1/n$ " повинно знаходитися в межах 0-1 [232]. У цьому дослідженні значення  $1/n$  варіюється в діапазоні від 0,3 до 0,9, що свідчить про сприятливість даної адсорбції. Оскільки значення  $n$  вище одиниці, адсорбція є сприятливою і має фізичну природу [233].

Широко використовувані моделі Ленгмюра і Фрейндліха не дають жодної інформації про природу процесу адсорбції. Ізотерма Дубініна-Радускевича використовується для розмежування фізичної та хімічної адсорбції [222]. Ізотерма Дубініна-Радускевича є більш загальною, оскільки вона не передбачає

однорідної поверхні або постійного адсорбційного потенціалу. Вона показує характер адсорбції адсорбату на адсорбенті і може бути використана для розрахунку середньої вільної енергії адсорбції:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (23)$$

Якщо  $E$  знаходиться в межах від 8 до 16 кДж/моль, то вважається, що процес адсорбції є процесом іонного обміну, а якщо менше 8 кДж/моль, то процес адсорбції має фізичну природу. Розраховані значення вільної енергії адсорбції  $E$  для зразків змінюються від 0,18 до 5, що вказує на фізичну природу взаємодії міді з адсорбентами (табл. 4.3).

Таблиця 4.3

Величини енергії адсорбції досліджуваних зразків

|                | Найменування зразка |        |       |        |        |       |
|----------------|---------------------|--------|-------|--------|--------|-------|
|                | К_прир              | К_терм | К_НВЧ | Г_прир | Г_терм | Г_НВЧ |
| Е,<br>кДж/моль | 1,70                | 0,51   | 0,61  | 5      | 0,18   | 0,74  |

Перевагою ізотерми Темкіна є те, що вона не враховує екстремально низькі та високі значення концентрацій, а також припущення, що теплота адсорбції всіх молекул у шарі зменшується лінійно [234]. Константа "b", пов'язана з варіацією енергії адсорбції, виведена з ізотерми Темкіна, є додатною для всіх досліджених зразків. Це вказує на те, що реакція адсорбції є екзотермічною [235].

Ізотерма Ленгмюра-Фрейндліха включає знання про адсорбцію на гетерогенних поверхнях. Вона описує розподіл енергії адсорбції на гетерогенній

поверхні адсорбенту [236]. При низьких концентраціях ця модель узгоджується з моделлю ізотерми Фрейндліха, тоді як при високих концентраціях вона узгоджується з ізотермою Ленгмюра.

Ізотерма Ленгмюра-Фрейндліха є універсальною моделлю, яка поєднує особливості моделей Фрейндліха і Ленгмюра. При низьких і високих концентраціях адсорбату модель ізотерми Ленгмюра-Фрейндліха стає моделлю ізотерми Фрейндліха і моделлю ізотерми Ленгмюра відповідно [237]. Ізотерма Ленгмюра-Фрейндліха найкраще описує адсорбцію  $\text{Cu}^{2+}$  на природному глауконіті та обох мікрохвильових зразках.

Ізотерма Редліха-Петерсона [238] – це інтегральна ізотерма, яка поєднує моделі Ленгмюра і Фрейндліха, що включають три параметри в емпіричне рівняння. Це рівняння підходить для представлення адсорбційної рівноваги в широкому діапазоні концентрацій. Значення показника  $\beta$  лежить між 0 і 1. Коли значення  $\beta$  прямує до нуля, ізотерма Редліха-Петерсона відповідає моделі Фрейндліха при високих концентраціях, тоді як коли значення  $\beta$  близьке до 1, модель наближається до моделі Ленгмюра при низьких концентраціях. Можна зробити висновок, що поверхня клиноптилоліту стала більш гетерогенною після прожарювання, оскільки значення  $\beta$  змінюється від 0,818 до 0,179. Навпаки, після прожарювання глауконіту його поверхня стає однорідною, оскільки значення  $\beta$  змінюється від 0,784 до 0,965, тобто всі адсорбційні ділянки є рівними. Значення  $\beta$  всіх інших зразків свідчить про однорідність поверхні.

Відповідно до ізотерми Тота при  $n_t = 1$  це рівняння зводиться до рівняння ізотерми Ленгмюра. Тому параметр  $n_t$  характеризує гетерогенність адсорбційної системи [239], і якщо він відхиляється далі від одиниці, то система вважається гетерогенною. Значення показника " $n_t$ " для всіх шести зразків варіюються в діапазоні від 0,182 до 0,749 (табл. 4.4), тобто процес відбувається на однорідній поверхні.

Модель Арановича має емпіричну природу, але вона підходить і працює в ширшому діапазоні даних. Оригінальне рівняння Арановича – це добуток ізотерми Ленгмюра для моношару, помножений на коефіцієнт, який враховує адсорбцію у вищих шарах [226]. Аранович припустив, що вищі адсорбційні шари не впливають на моношар, тобто взаємодія молекул у першому адсорбційному шарі з молекулами у вищих адсорбційних шарах є незначною порівняно з їхньою взаємодією з поверхнею адсорбенту. Модель Арановича, поряд з ізотермою Ленгмюра-Фрейндліха, з високою точністю описує процес, що відбувається на природному глауконіті, на відміну від усіх інших досліджених зразків, які мають нижчу максимальну сорбційну ємність. Отже, можна зробити висновок, що після термічної та мікрохвильової обробки глауконіту взаємодія молекул у першому адсорбційному шарі стає співмірною з силами взаємодії у вищих адсорбційних шарах. Для зразків клиноптилоліту модель Арановича менш придатна, ніж інші трипараметричні моделі.

Таблиця 4.4

Параметри ізотерми адсорбції  $\text{Cu}^{2+}$  з модельних розчинів стічних вод на природному, обробленому в мікрохвильовій печі та прожареному клиноптилоліті і глауконіті

| Параметр                      | K_прир | K_терм | K_НВЧ | Г_прир | Г_терм | Г_НВЧ |
|-------------------------------|--------|--------|-------|--------|--------|-------|
| <b>Двопараметричні моделі</b> |        |        |       |        |        |       |
| <b>Модель Ленгмюра</b>        |        |        |       |        |        |       |
| $q_m$                         | 1,272  | 31,051 | 9,047 | 5,369  | 5,770  | 7,367 |
| $K_L$                         | 0,317  | 0,018  | 0,074 | 9,779  | 0,390  | 0,264 |
| $R^2$                         | 0,97   | 0,98   | 0,98  | 0,98   | 0,98   | 0,94  |
| <b>Модель Фрейндліха</b>      |        |        |       |        |        |       |
| $n_F$                         | 2,123  | 1,106  | 1,585 | 3,442  | 2,257  | 2,806 |
| $K_F$                         | 0,326  | 0,608  | 0,843 | 4,245  | 1,698  | 2,370 |
| $R^2$                         | 0,95   | 0,97   | 0,98  | 0,94   | 0,93   | 0,86  |

## Продовження таблиці 4.4

| Модель Темкіна              |       |        |       |         |       |          |
|-----------------------------|-------|--------|-------|---------|-------|----------|
| b                           | 10,01 | 3,74   | 3,08  | 2,44    | 2,43  | 2,70     |
| K <sub>T</sub>              | 4,84  | 12,00  | 6,42  | 108,30  | 10,37 | 20,59    |
| R <sup>2</sup>              | 0,96  | 0,82   | 0,93  | 0,97    | 0,89  | 0,85     |
| Модель Дубиніна-Радускевича |       |        |       |         |       |          |
| q <sub>m</sub>              | 0,71  | 4,72   | 3,99  | 5,06    | 4,78  | 5,42     |
| B                           | 0,173 | 1,915  | 1,344 | 0,020   | 0,396 | 0,92     |
| R <sup>2</sup>              | 0,62  | 0,87   | 0,85  | 0,89    | 0,92  | 0,90     |
| Трипараметричні моделі      |       |        |       |         |       |          |
| Модель Ленгмюра-Фрейндліха  |       |        |       |         |       |          |
| q <sub>m</sub>              | 1,765 | 53,474 | 9,509 | 11,157  | 6,483 | 11,609   |
| K <sub>LF</sub>             | 0,136 | 0,0095 | 0,065 | 0,395   | 0,282 | 0,070    |
| n <sub>LF</sub>             | 0,738 | 0,978  | 0,955 | 0,432   | 0,871 | 0,521    |
| R <sup>2</sup>              | 0,96  | 0,97   | 1,0   | 0,99    | 0,90  | 0,87     |
| Модель Редліха-Петерсона    |       |        |       |         |       |          |
| β                           | 0,818 | 0,179  | 0,546 | 0,784   | 0,965 | 0,572    |
| a <sub>RP</sub>             | 0,52  | 0,88   | 0,74  | 30,69   | 0,44  | 1494,00  |
| K <sub>RP</sub>             | 0,443 | 1,138  | 1,320 | 141,422 | 2,317 | 2988,777 |
| R <sup>2</sup>              | 0,97  | 0,98   | 1,0   | 0,97    | 0,92  | 0,94     |
| Модель Тота                 |       |        |       |         |       |          |
| q <sub>m</sub>              | 1,19  | 11,477 | 6,152 | 260,92  | 5,50  | 86,73    |
| b <sub>T</sub>              | 0,41  | 0,080  | 0,346 | 3,179   | 0,508 | 1,049    |
| n <sub>T</sub>              | 0,675 | 0,182  | 0,302 | 0,275   | 0,749 | 0,187    |
| R <sup>2</sup>              | 0,97  | 0,98   | 1,0   | 0,97    | 0,93  | 0,94     |

## Продовження таблиці 4.4

| Модель Арановича |        |        |        |       |       |        |
|------------------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|
| $q_m$            | 0,998  | 5,352  | 3,947  | 6,203 | 3,441 | 4,409  |
| $C_{Ar}$         | 15,831 | 2,40   | 7,233  | 8,66  | 19,69 | 91,18  |
| $C_S$            | 34,376 | 17,398 | 27,780 | 9,438 | 16,91 | 52,587 |
| $R^2$            | 0,97   | 1,0    | 0,99   | 0,78  | 0,95  | 0,80   |

**4.6.2. Дослідження сорбції іонів  $Pb^{2+}$** 

Результати нелінійної апроксимації представлені в таблиці 4.5. Найвищі значення коефіцієнта детермінації притаманні моделі Ленгмюра-Фрейндліха.

Ізотерми адсорбції, побудовані за результатами нелінійного моделювання, наведено на рисунку 4.13. Згідно з класифікацією IUPAC, ізотерми поглинання відповідають типу IV (мезопористі матеріали).

Таблиця 4.5

Параметри ізотерми адсорбції  $Pb^{2+}$  з модельних розчинів стічних вод на природному, обробленому в мікрохвильовій печі та прожареному клиноптилоліті і глауконіті

| Параметр          | К_прир | К_терм | К_НВЧ  | Г_прир  | Г_терм | Г_НВЧ  |
|-------------------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|
| Модель Ленгмюра   |        |        |        |         |        |        |
| $q_m$             | 0.8126 | 0.8859 | 0.7748 | 0.8350  | 0.7513 | 5.4227 |
| k                 | 0.6357 | 3.916  | 0.5733 | 315.027 | 233.29 | 5.3978 |
| $R^2$             | 0.83   | 0.94   | 0.82   | 0.97    | 0.96   | 0.77   |
| Модель Фрейндліха |        |        |        |         |        |        |
| n                 | 2.368  | 2.491  | 1.921  | 2.8586  | 5.3259 | 4.7978 |
| K                 | 0.3306 | 0.7061 | 0.274  | 2.9179  | 0.954  | 1.7137 |
| $R^2$             | 0.89   | 0.94   | 0.78   | 0.87    | 0.95   | 0.70   |

## Продовження таблиці 4.5

| Модель Темкіна             |                        |        |        |         |        |        |
|----------------------------|------------------------|--------|--------|---------|--------|--------|
| b                          | 36.58                  | 13.51  | 11.76  | 13.62   | 27.39  | 13.81  |
| K <sub>T</sub>             | 258.5                  | 50.33  | 4.193  | 3116    | 16005  | 4348   |
| R <sup>2</sup>             | 0.76                   | 0.94   | 0.90   | 0.98    | 0.97   | 0.96   |
| Модель Ленгмюра-Фрейндліха |                        |        |        |         |        |        |
| q <sub>m</sub>             | 371.7                  | 1.308  | 0.543  | 0.7026  | 3.6651 | 0.8818 |
| K                          | 6.097·10 <sup>-8</sup> | 1.284  | 1.081  | 498.71  | 0.0091 | 356.24 |
| n                          | 0.4228                 | 0.6596 | 1.942  | 1.8054  | 0.2243 | 1.2976 |
| R <sup>2</sup>             | 0.89                   | 0.95   | 0.84   | 1.0     | 1.0    | 1.0    |
| Модель Редліха-Петерсона   |                        |        |        |         |        |        |
| K <sub>RP</sub>            | 0.7483                 | 6.934  | 0.4476 | 282.03  | 1129   | 314,81 |
| a <sub>RP</sub>            | 1.5475                 | 8.823  | 0.53   | 281.4   | 1285   | 303,9  |
| β                          | 0.5967                 | 0.7578 | 1      | 0.952   | 0.8569 | 0,981  |
| R <sup>2</sup>             | 0.90                   | 0.95   | 0.98   | 0.99    | 0.97   | 0,99   |
| Модель Хілла               |                        |        |        |         |        |        |
| q <sub>H</sub>             | 3304                   | 1.308  | 0.5738 | 0.7759  | 1.197  | 0.9602 |
| n <sub>H</sub>             | 0.4224                 | 0.6597 | 2.160  | 1.185   | 0.3280 | 0.9824 |
| K <sub>D</sub>             | 9993                   | 0.8477 | 0.9255 | 0.00084 | 0.4024 | 0.0037 |
| R <sup>2</sup>             | 0.89                   | 0.95   | 0.94   | 0.98    | 0.98   | 0.99   |

Для моделювання було використано три двопараметричні моделі та три трипараметричні моделі. Найбільш поширеними є моделі Ленгмюра та Фрейндліха. Модель Ленгмюра передбачає, що адсорбція відбувається в мономолекулярному шарі на однорідній поверхні, тоді як модель Фрейндліха передбачає, що адсорбція відбувається в полімолекулярному шарі на гетерогенній поверхні. У нашому випадку обидві моделі описують процес з однаковою точністю. Перевагою моделі Темкіна є можливість ігнорувати

екстремальні значення функції, а константа  $\beta$ , яка є додатною для всіх зразків, вказує на те, що цей процес є екзотермічним.

Очевидно, що трипараметричні моделі краще описують процес, причому значення коефіцієнта детермінації прямують до одиниці. Вони придатні для представлення адсорбційної рівноваги в широкому діапазоні концентрацій. У певному сенсі вони є універсальними, оскільки можуть відповідати моделі Ленгмюра або Фрейндліха для певних значень коефіцієнта.

Оскільки показник  $\beta$  моделі Редліха-Пітерсона для всіх зразків прямує до одиниці, то при низьких концентраціях вся модель стає близькою до ленгмюрівської і, крім того, вказує на однорідність поверхні зразків. Аналогічного висновку ми дійшли і для моделі Хілла.

Модель Хілла передбачає кооперативну адсорбцію. У цьому дослідженні значення  $n_H$  для всіх зразків, крім природного глауконіту та мікрохвильового клиноптилоліту, менше 1, що відповідає негативній кооперативності зв'язування. Високі значення  $R^2$  і  $n_H$  також відповідають негативній кооперативності зв'язування. Кооперативна адсорбція узгоджується зі спостереженнями ізотерми Ленгмюра. Як показано на рис. 4.13, термічна обробка природного клиноптилоліту сприяє значному збільшенню сорбційної здатності, хоча на неї не впливає мікрохвильове опромінення.

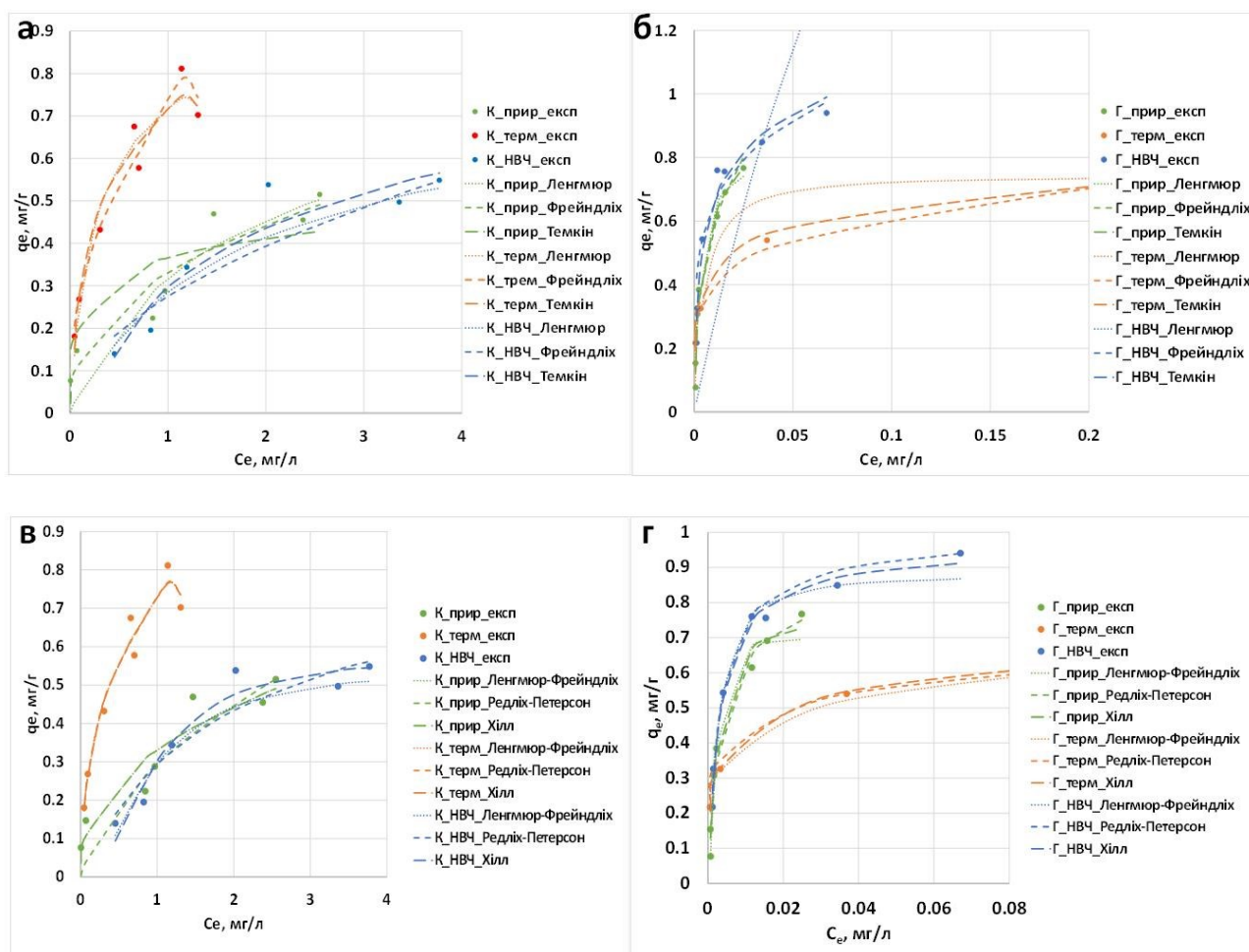


Рисунок 4.13 – Ізотерми адсорбції Pb а) двопараметричні моделі на клиноптилоліті; б) двопараметричні моделі на глауконіті; в) трипараметричні моделі на клиноптилоліті; г) трипараметричні моделі на глауконіті

Навпаки, термічна обробка глауконіту при 550 °С протягом 3 годин у муфельній печі знижує його сорбційну ємність, натомість мікрохвильова обробка підвищує її. Результати відповідають ізотермами адсорбції на рис. 4.13. Найвищі адсорбційні ємності притаманні мікрохвильово обробленому глауконіту та термічно обробленому клиноптилоліту. Прожарювання клиноптилоліту при 550 °С призводить до збільшення сорбційної ємності зразка на 64%, тоді як опромінення глауконіту мікрохвилями збільшує його сорбційну ємність на 15%. Проте сорбційна ємність опроміненого мікрохвилями глауконіту є вищою, ніж у прожареного клиноптилоліту.

Таблиця 4.6

Порівняння сорбційної ємності різних зразків щодо  $Pb^{2+}$ 

| Адсорбент                        | Максимальна сорбційна ємність, мг/г | Посилання        |
|----------------------------------|-------------------------------------|------------------|
| $NH_4$ -клинотилоліт, Україна    | 27.70                               | [240]            |
| Природний клинотилоліт, Мексика  | 32                                  | [241]            |
| Природний клинотилоліт, Болгарія | 4.9                                 | [242]            |
| Na-клинотилоліт, Італія          | 64.23                               | [243]            |
| Природний клинотилоліт, Хорватія | 84.59                               | [244]            |
| Природний клинотилоліт, Греція   | 44.86                               | [245]            |
| Природний єгипетський глауконіт  | 21.654                              | [246]            |
| Туніська глина                   | 27.15/40.75                         | [247]            |
| Природний клинотилоліт, Україна  | 25.5                                | Дане дослідження |
| Термічнооброблений клинотилоліт  | 41.18                               | Дане дослідження |
| НВЧ-опромінений клинотилоліт     | 30.83                               | Дане дослідження |
| Природний глауконіт, Україна     | 41.02                               | Дане дослідження |
| Термічнооброблений глауконіт     | 31.14                               | Дане дослідження |
| НВЧ-опромінений глауконіт        | 47.21                               | Дане дослідження |

У таблиці 4.6. представлені максимальні сорбційні ємності досліджуваних зразків (початкова концентрація 500 мг/г) та аналогічних адсорбентів з інших досліджень. Сорбційна ємність досліджуваних зразків є співрозмірною з результатами інших дослідників.

## 4.7. Кінетичні дослідження адсорбції важких металів на природних мінералах

### 4.7.1. Кінетика адсорбції іонів $Pb^{2+}$

Кінетичні криві сорбції свинцю природним, термообробленим та НВЧ-опроміненим глауконітом для моделей Морріса-Вебера, Бойда, псевдо-першого та псевдо-другого порядку наведено на рис.4.14. Кінетичні параметри, визначені за дослідженими моделями, а також коефіцієнти детермінації  $R^2$  наведені в табл.4.7.

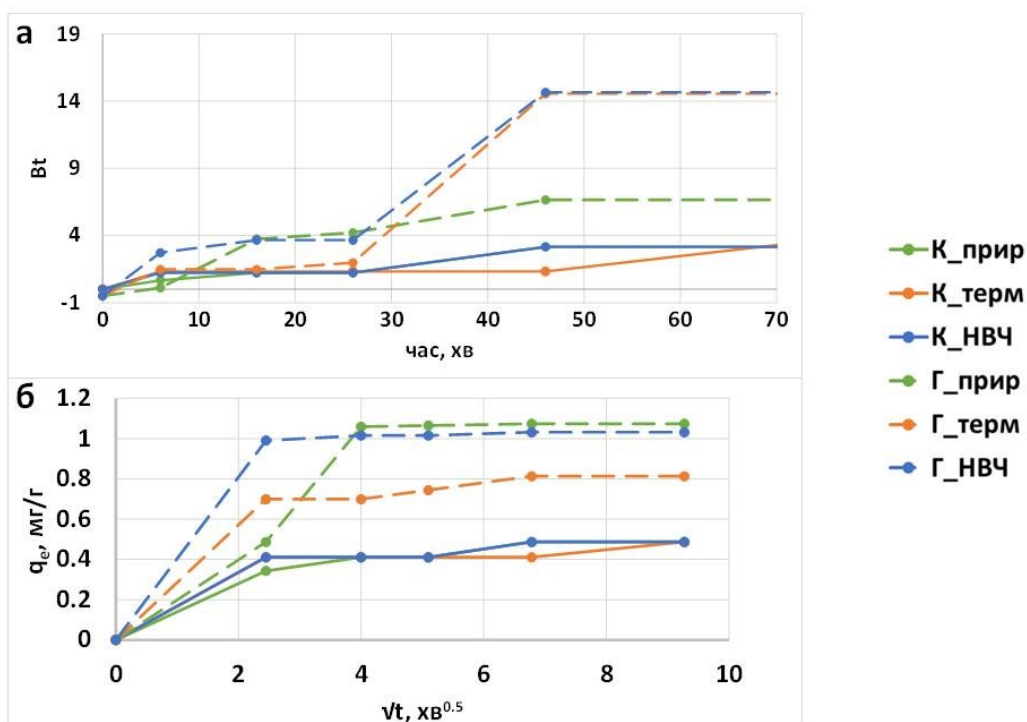


Рисунок 4.14 – Графічне зображення кінетичних моделей сорбції  $Pb^{2+}$

а) Бойда, б) внутрішньочастинкового розподілу

Як показано на рис. 4.14а, графік залежності  $Bt$  від  $t$  в моделі Бойда є нелінійним. Як було запропоновано в [228], в такому випадку основним домінуючим фактором процесу може бути або плівкова дифузія, або зовнішній

масоперенос. З цих графіків можна визначити, що контролює швидкість адсорбції – зовнішня чи внутрішня дифузія. На початковій стадії процесу адсорбції всі графіки є лінійними і не проходять через початок координат. Більше того, обробка природних зразків призводить до зміщення точки перетину лінії з віссю ординат. Це спостереження свідчить про те, що після обробки участь зовнішнього масопереносу зменшується, надаючи перевагу внутрішній дифузії.

Модель внутрішньочастинкової дифузії для адсорбції іонів  $Pb^{2+}$  на тестових зразках показана на рис. 4.14б. У роботі [228] зазначено, що якщо графік залежності  $qe$  від  $t^{0,5}$  не є прямою лінією, то на процес впливає більше одного етапу, тому зовнішня дифузія не є єдиним лімітуючим етапом. Як показано на рис. 4.14, графіки всіх тестових зразків представлені кривими з декількома лінійними ділянками. На графіку виявлено дві лінійні ділянки, які вказують на те, що адсорбція іонів  $Pb^{2+}$  на досліджуваних зразках визначається не тільки зовнішньою дифузією. Не виключено, що мали місце додаткові адсорбційні процеси. Хоча прямі лінії на початковому етапі проходять через початок координат, що свідчить про те, що зовнішня дифузія є лімітуючою стадією для початкової стадії адсорбції. З нахилу ліній видно, що значення коефіцієнту  $C$ , збільшилося після обробки, що свідчить про те, що поверхнева адсорбція стала помітнішою. Така тенденція вказує на те, що для оброблених зразків відбувається більша поверхнева адсорбція, ніж для природних, що призводить до зменшення швидкості дифузії іонів  $Pb^{2+}$  від зовнішньої поверхні сорбенту до його внутрішньої поверхні. На другому кроці можна спостерігати, що прямі лінії не проходять через початок координат, що свідчить про те, що з часом вплив внутрішньої дифузії на процес адсорбції зростатиме.

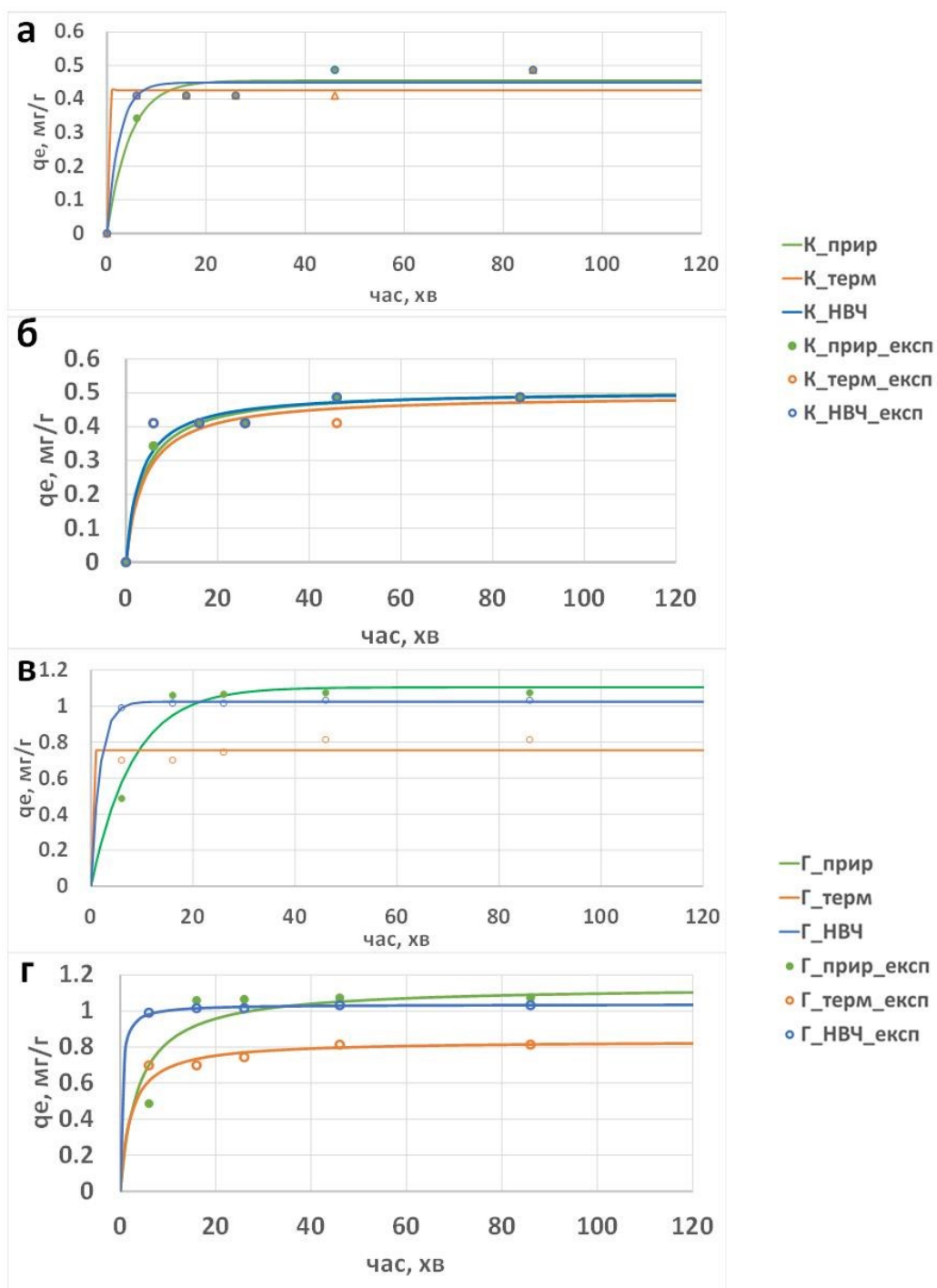


Рисунок 4.15 – Графічне зображення кінетичних моделей сорбції  $\text{Pb}^{2+}$  - псевдо-першого порядку: а) на клиноптилолітових зразках, в) на глауконітових зразках; псевдо-другого порядку б) на клиноптилолітових зразках, г) на глауконітових зразках

Коефіцієнти детермінації ( $R^2$ ) для моделей PFO ближчі до 1, ніж для моделі PSO. Для опису фізичної адсорбції використовуються рівняння псевдопершого порядку. Тут процес адсорбції контролюється слабкою взаємодією між адсорбатом і поверхнею адсорбенту.

Таблиця 4.7

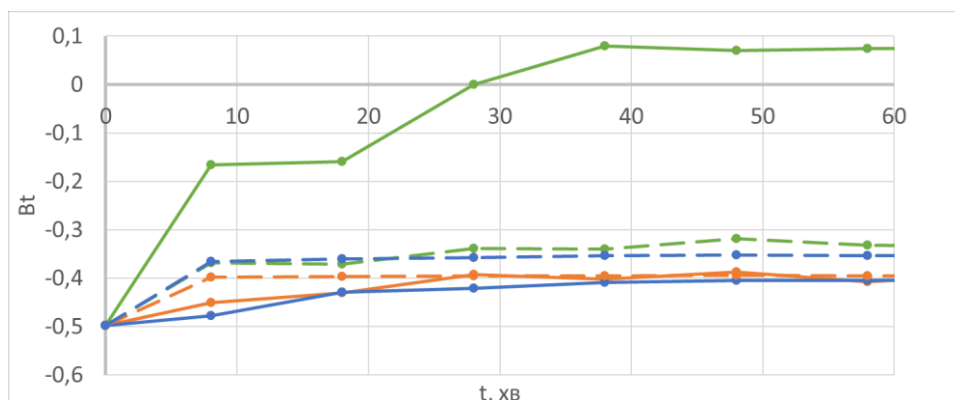
Параметри моделей кінетики адсорбції  $Pb^{2+}$ 

| Показник                      | K_прир | K_терм | K_НВЧ | Г_прир | Г_терм | Г_НВЧ |
|-------------------------------|--------|--------|-------|--------|--------|-------|
| Модель псевдо-першого порядку |        |        |       |        |        |       |
| $q_e$                         | 0,455  | 0,426  | 0,449 | 1,104  | 0,754  | 1,024 |
| $k_1$                         | 0,217  | 60,0   | 0,40  | 0,123  | 60,0   | 0,571 |
| $R^2$                         | 0,97   | 0,97   | 0,97  | 0,98   | 0,97   | 1,0   |
| Модель псевдо-другого порядку |        |        |       |        |        |       |
| $q_e$                         | 0,510  | 0,494  | 0,505 | 1,138  | 0,835  | 1,036 |
| $k_2$                         | 0,503  | 0,499  | 0,625 | 0,234  | 0,543  | 2,855 |
| $R^2$                         | 0,94   | 0,46   | 0,76  | 0,82   | 0,89   | 1,0   |
| Модель Морріса-Вебера         |        |        |       |        |        |       |
| $k$                           | 0,048  | 0,042  | 0,045 | 0,117  | 0,076  | 0,091 |
| $C$                           | 0,134  | 0,160  | 0,158 | 0,254  | 0,280  | 0,433 |
| $R^2$                         | 0,74   | 0,92   | 0,92  | 0,71   | 0,92   | 0,88  |

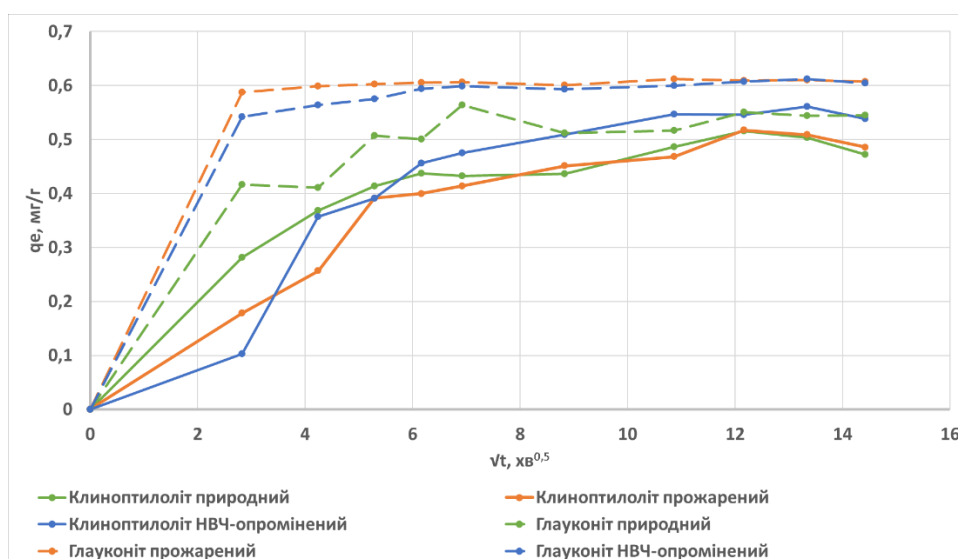
Результати дослідження кінетики адсорбції показали, що прожарені зразки досягають адсорбційної рівноваги найшвидше – в перші 5 хвилин, а їхня сорбційна ємність є найнижчою. Оброблені в мікрохвильовій печі зразки досягають адсорбційної рівноваги дещо раніше, ніж природні зразки, але їхня адсорбційна ємність не зменшується, що свідчить про швидшу взаємодію адсорбату з адсорбентом.

### 4.7.2. Кінетика адсорбції іонів $\text{Cu}^{2+}$

На рис. 4.16 наведено графічні залежності моделей Бойда (рис. 4.16а) і Морріса-Вебера (рис. 4.16б).



а



б

Рисунок 4.16 – Графічне зображення кінетичних моделей сорбції  $\text{Cu}^{2+}$

а) Бойда, б) Морріса-Вебера

Очевидною є нелінійність залежності  $Bt$  від  $t$ , що свідчить про накладання зовнішньої та внутрішньої дифузії. Отже, як і у випадку сорбції  $\text{Pb}^{2+}$  розрахувати коефіцієнт внутрішньої дифузії за моделлю Бойда неможливо.

Як і у випадку поглинання іонів  $Pb^{2+}$ , графік залежності  $q_e$  від  $t^{0,5}$  за моделлю Морріса-Вебера не є прямою лінією, що підтверджує висновок отриманий з моделі Бойда. Наявність декількох лінійних ділянок свідчить про наявність ряду процесів, які накладаються один на другий. Однак, як і у попередньому випадку, всі графіки проходять через початок координат, а отже, процес на початковій стадії може лімітуватись внутрішньою дифузією. Цікавим є факт зростання коефіцієнту  $C$  у зразків глауконіту після обробки. Це може свідчити про вплив фактору поверхневої адсорбції на цих зразках та сповільнення масопередачі від зовнішньої поверхні поглинача всередину зерна. Проте оброблення клиноптилоліту навпаки сприяє прискоренню масоперенесення від зовнішньої поверхні до внутрішньої. Поступова лінеаризація графіків з плином часу є підтвердженням виходу на завершальну стадію поглинання, де швидкість процесу лімітується виключно внутрішньою дифузією.

Кінетичні параметри, визначені за дослідженими моделями, а також коефіцієнти детермінації  $R^2$  наведені в табл. 4.8.

Коефіцієнти детермінації ( $R^2$ ) моделі псевдодругого порядку прямують до одиниці. Для опису дифузійних процесів при адсорбції використовують рівняння псевдодругого порядку. Як видно з рис. 4.17 (в,г) та табл. 4.8 мікрохвильове опромінення суттєво впливає на збільшення адсорбційної ємності глауконіту і відповідно пізнішому насиченню зразка у порівнянні з природним або прожареним. Клиноптилолітові зразки (рис. 4.17 а,б) також проявляють кращі адсорбційні характеристики після оброблення, однак вихід на насичення відбувається одночасно з природним зразком, що свідчить про швидшу взаємодію адсорбента з іонами  $Cu^{2+}$ .

Отже, очевидним є позитивний вплив термічної та мікрохвильової обробки на адсорбційні параметри природних зразків.

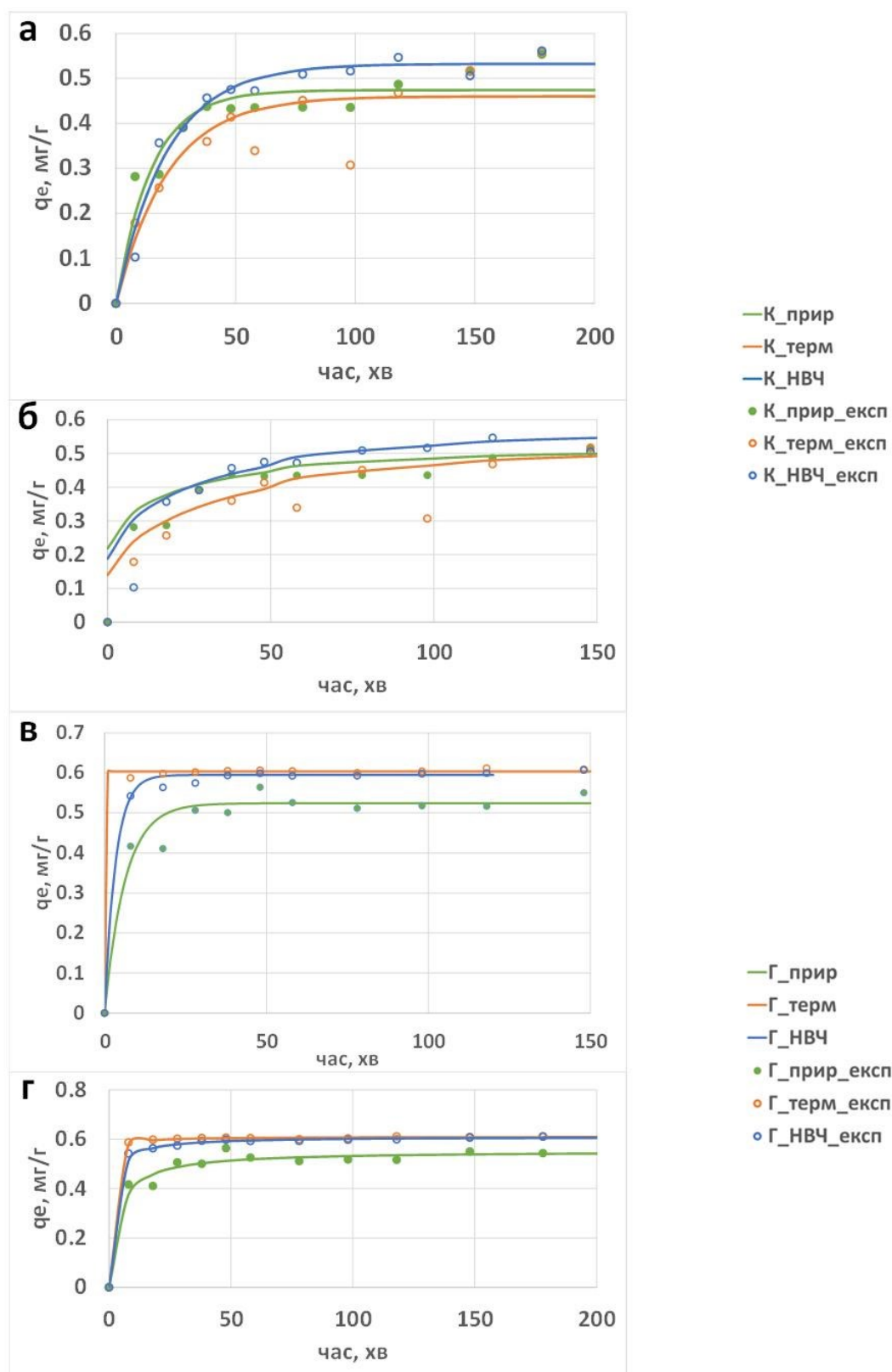


Рисунок 4.17 – Графічне зображення кінетичних моделей сорбції  $\text{Cu}^{2+}$  - псевдо-першого порядку: а) на клинцитолітових зразках, в) на глауконітових зразках; псевдо-другого порядку б) на клинцитолітових зразках, г) на глауконітових зразках

Таблиця 4.8

Параметри моделей кінетики адсорбції  $\text{Cu}^{2+}$ 

| Показ-ник                     | K_прир | K_терм | K_НВЧ | Г_прир | Г_терм | Г_НВЧ |
|-------------------------------|--------|--------|-------|--------|--------|-------|
| Модель псевдо-першого порядку |        |        |       |        |        |       |
| $q_e$                         | 0,474  | 0,460  | 0,532 | 0,524  | 0,604  | 0,595 |
| $k_1$                         | 0,067  | 0,046  | 0,047 | 0,158  | 60,0   | 0,295 |
| $R^2$                         | 0,91   | 0,83   | 0,97  | 0,95   | 1,0    | 0,99  |
| Модель псевдо-другого порядку |        |        |       |        |        |       |
| $q_e$                         | 0,531  | 0,558  | 0,599 | 0,553  | 0,610  | 1,036 |
| $k_2$                         | 0,464  | 0,391  | 0,444 | 0,991  | 1,017  | 2,855 |
| $R^2$                         | 0,98   | 0,91   | 0,98  | 1,0    | 1,0    | 1,0   |
| Модель Морріса-Вебера         |        |        |       |        |        |       |
| $k$                           | 0,029  | 0,032  | 0,035 | 0,025  | 0,023  | 0,025 |
| $C$                           | 0,169  | 0,112  | 0,138 | 0,271  | 0,376  | 0,349 |
| $R^2$                         | 0,82   | 0,93   | 0,92  | 0,61   | 0,93   | 0,93  |

Отже, очевидним є позитивний вплив термічної та мікрохвильової обробки на адсорбційні параметри природних зразків.

#### 4.8. Дослідження сорбційних властивостей клиноптилолітових зразків у динамічних умовах

Дослідження поглинання в динамічних умовах проводили тільки на клиноптилолітових зразках, оскільки глауконіт має здатність до набухання і не пропускає потік води. Спроби пропускати воду через суміш глауконіта з піском також не були успішними. За нетривалий період часу відбувалось розділення піску та глауконіту на дві фази, що створювали глауконітовий бар'єр для протікання рідини.

Експериментальні дані, що наведені на рис. 4.17 і 4.18, вказують на позитивний вплив попередньої обробки на поглинальні характеристики

досліджуваних зразків. У випадку поглинання іонів  $Pb^{2+}$  найвищою та найбільш стійкою в часі ефективністю очищення володіє термічно оброблений клиноптилоліт. В цьому випадку ефективність очищення мало змінювалась в часі і трималась на рівні 98%. Найбільшою втратою ефективності з майже 100 до 97% вже після півгодинного пропускання характеризується природний клиноптилолітовий зразок, а вже через годину його ефективність вилучення зменшується до 96%. Ефективність поглинання НВЧ-опроміненого зразка трошки поступається термічно обробленому, однак не спадає нижче 97%.

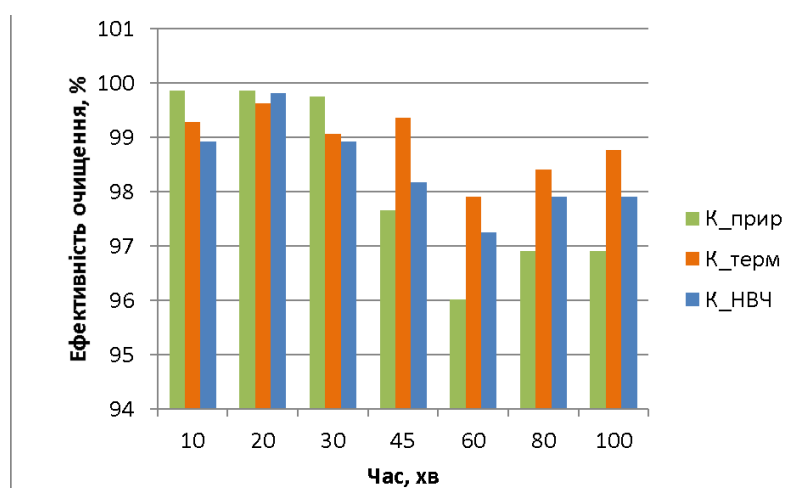


Рисунок 4.17 – Зміна ефективності очищення стічних вод від іонів  $Pb^{2+}$  у динамічних умовах

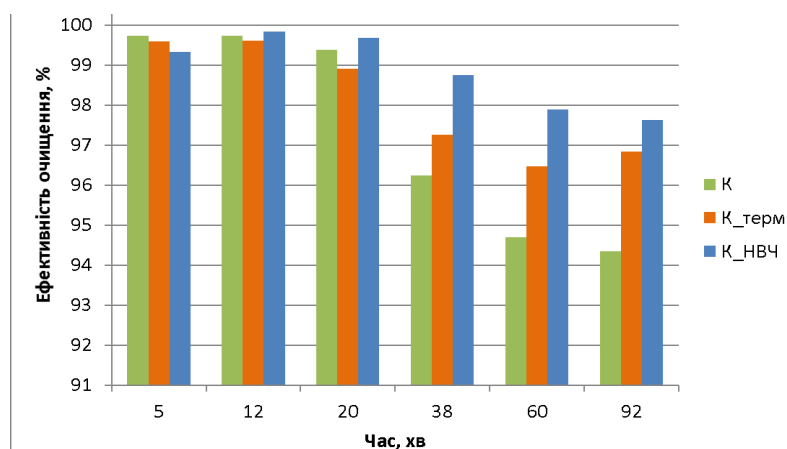


Рисунок 4.18 – Зміна ефективності очищення стічних вод від іонів  $Cu^{2+}$  у динамічних умовах

При поглинанні іонів  $\text{Cu}^{2+}$  у динамічних умовах найвищу ефективність продемонстрував НВЧ-опромінений зразок. Вона складає більше 97% навіть після півторагодинного пропускання забрудненого модельного розчину. Найгіршими показниками характеризується необроблений зразок, поглинальна здатність якого починає різко знижуватись вже після 30 хв пропускання і вже через 90 хв складає біля 94%. Прожарений зразок також продемонстрував непогану здатність до поглинання іонів  $\text{Cu}^{2+}$ , ефективність очищення яким не знижувалась нижче 96%. Однак, враховуючи затрати часу та енергоносіїв на отримання такого зразка, НВЧ-опромінення є кращою альтернативою стимулювання природного клиноптилоліту.

#### 4.9. Пропозиції по застосуванню досліджених матеріалів

Беручи до уваги експлуатаційні характеристики досліджуваних зразків нами були розроблені пропозиції по використанню цих сорбентів. Як вже було описано у Розділі 1, існують дві основні групи методів поводження з водами забрудненими важкими металами: *in situ* та *ex situ*. Реалізація адсорбційного очищення *ex situ* передбачає використання спеціального обладнання, наприклад, адсорберів колонного типу із засипкою, якою можуть бути досліджені матеріали. Однак, в процесі випробувань глауконітовий зразок виявився непридатним для використання у апаратах колонного типу, адже, будучи глинистим мінералом, він набухав і переставав пропускати водний потік. Вирішити проблему шляхом змішування з інертним матеріалом, наприклад піском, не вдалося, оскільки з часом відбувалося розшарування матеріалів, що призводило до забивання колонки. Отже, використовувати такий матеріал можливо тільки за умови його гранулювання та висушування за відповідних умов. Така обробка призводить до підвищення вартості матеріалу. Проте здатність глинистого мінералу до набухання може бути корисною для використання його у технології *in situ*, а саме для спорудження непроникних бар'єрів (рис. 4.19), що використовуються для ізоляції сильно забруднених ділянок ґрунту.

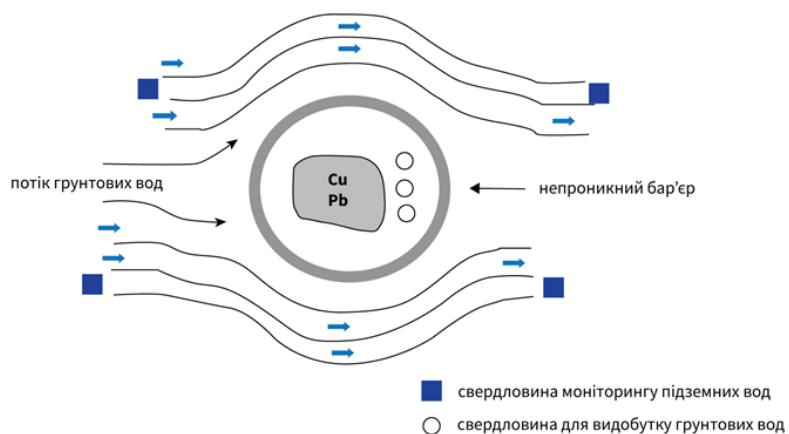


Рисунок 4.19 – Схема встановлення непроникних ізолюючих бар'єрів (рисунок взято з інтернет ресурсу [www.geoengineer.org](http://www.geoengineer.org))

Що стосується клинцитолітових сорбентів, то їх можна застосовувати в обидвох методах. На рис.4.20 зображені конструкції апаратів колонного типу для очищення стічних вод від потенційно токсичних речовин.

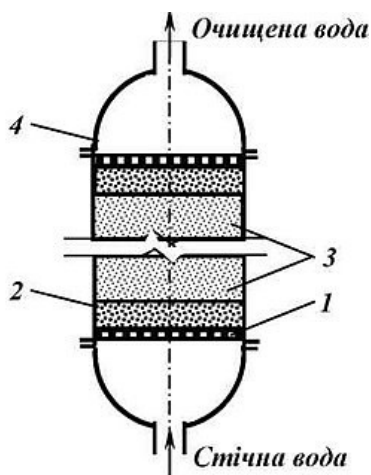


Рисунок 4.20 – Адсорбційна колона з засипкою: 1 – безпровальна решітка; 2 – підтримуючий шар; 3 – клинцитолітовий сорбент; 4 – колона.

На відміну від глауконіту природний цеоліт клиноптилоліт практично не набухає і дуже добре пропускає водний потік. Цей матеріал є перспективним для використання у проникних адсорбційних бар'єрах, що встановлюються на шляху протікання ґрунтових вод і таким чином перешкоджають потраплянню важких металів у природні водойми. Схема спорудження такого роду бар'єрів зображена на рис.4.21.

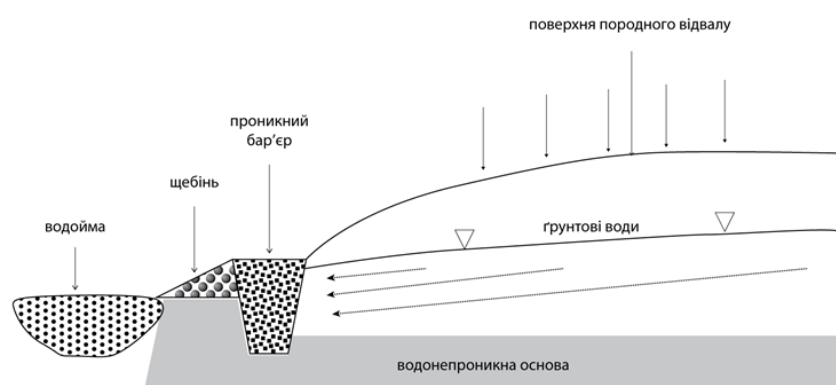


Рисунок 4.21 – Схема розміщення проникного адсорбційного бар'єру

Такого роду бар'єр рекомендується до встановлення в околицях відвалу шахти Межирічанська на границі з річкою Рата, що дало б змогу зменшити екологічне навантаження на річку в цілому та зменшити кількість важких металів, що шляхом вимивання з ґрунту, попадає у поверхневі водойми (рис.4.22).

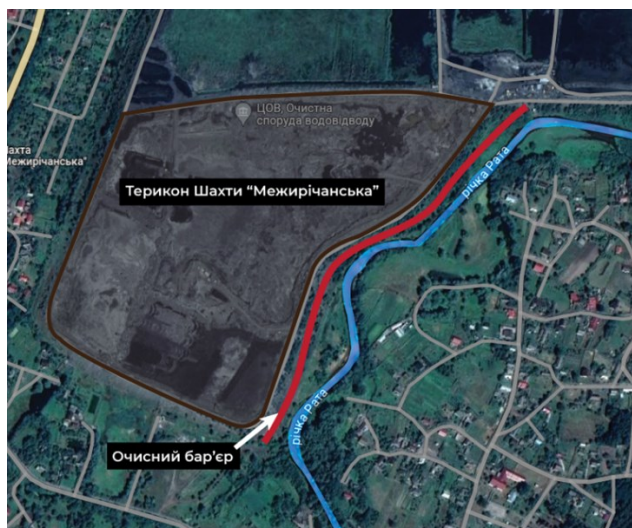


Рисунок 4.22 – Приклад розміщення проникного бар'єра на прикладі відвалу шахти Межирічанська (Google Maps)

#### Висновки до розділу 4

Результати рентгенофлуоресцентного аналізу показали, що сорбційна ємність зразків глауконіту щодо  $\text{Cu}^{2+}$  перевищує сорбційну ємність клиноптилолітових зразків.

Вимірювання поверхні БЕТ показали, що глауконіт володіє суттєво більшою питомою поверхнею, ніж клиноптилоліт.

Дослідження адсорбції  $\text{Cu}^{2+}$  у статичних умовах показали, що термічна та мікрохвильова обробка значно збільшує адсорбційну здатність клиноптилоліту по відношенню до іонів  $\text{Cu}^{2+}$  та зменшує адсорбційну здатність глауконіту. Значення максимальної адсорбційної здатності, визначені за моделлю Ленгмюра, становлять 1,272, 31,051 та 9,047 мг/г для природного, прожареного та мікрохвильового клиноптилоліту відповідно. Натомість значення для природного, прожареного та опроміненого в мікрохвильовій печі глауконіту становлять 5,369, 5,77 та 7,367 мг/г відповідно. Отже, адсорбційна здатність природного клиноптилоліту нижча, ніж природного глауконіту, але попередня обробка значно її підвищує.

Моделювання експериментальних результатів поглинання іонів  $Pb^{2+}$  в рамках теоретичних моделей ізотерм адсорбції показало, що найвищі адсорбційні ємності притаманні НВЧ-опроміненому глауконіту, що складає 5,42 мг/г, та термічно обробленому клиноптилоліту, що складає 0,89 мг/г.

Дослідження кінетики адсорбції показали, що оброблені в мікрохвильовій печі зразки швидше взаємодіють з забрудником. На оброблених зразках відбувається більша поверхнева адсорбція, ніж на природних, однак з часом вплив внутрішньої дифузії на процес адсорбції зростатиме.

В динамічних умовах термічно оброблений клиноптилоліт володіє найвищою та найбільш стійкою в часі ефективністю поглинання свинцю – 98%. При поглинанні іонів  $Cu^{2+}$  у динамічних умовах найвищу ефективність продемонстрував НВЧ-опромінений зразок – не менше 97%.

Беручи до уваги експлуатаційні характеристики досліджуваних зразків глауконітові сорбенти рекомендовано для використання його у технології *in situ*, а саме для спорудження непроникних бар'єрів, що використовуються для ізоляції сильно забруднених ділянок ґрунту. Клиноптилолітові сорбенти можна застосовувати як в методах *in situ*, так і *ex situ*. На відміну від глауконіту клиноптилоліт практично не набухає і є перспективним для використання у проникних адсорбційних бар'єрах, що встановлюються на шляху протікання ґрунтових вод і таким чином перешкоджають потраплянню важких металів у природні водойми.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розв'язано актуальне наукове завдання, яке полягає у дослідженні процесу адсорбційного очищення стічних вод від важких металів за допомогою термічно оброблених або НВЧ-опромінених природних мінералів, а саме клиноптилоліту та глауконіту з метою підвищення екологічної безпеки регіонів, що зазнали порушення внаслідок гірничодобувної діяльності та бойових дій.

1. Гірничодобувна діяльність як і бойові дії призводять до забруднення ґрунтів іонами важких металів, що вимагає їх знешкодження. Вміст важких металів у відвальних породах вугільних шахт та підтериконових водах у багато разів перевищує гранично допустимі концентрації. Після минулих воєнних конфліктів моніторинг довкілля виявив підвищений вміст важких металів у навколишньому середовищі, крім того, збройний конфлікт може порушити роботу об'єктів і сховищ для утилізації та переробки відходів. В районах бойових дій вміст міді та свинцю значно перевищує фонові концентрації.

2. Критичний огляд літературних джерел показав, що технології зменшення забруднення важкими металами можна розділити на дві великі групи: *ex situ* та *in situ*. Серед технологій *ex situ* важливе місце займають методи адсорбційного вилучення за допомогою цеолітів та глинистих мінералів. Збільшення сорбційної здатності природних мінералів дасть змогу застосовувати їх у технологіях *in situ* в якості адсорбційних бар'єрів для усунення конкретних екологічних проблем або адаптації до більш складних умов у підземних водах.

3. Охарактеризовано клиноптилоліт та глауконіт, наведено токсикологічний вплив іонів  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Pb}^{2+}$  на навколишнє середовище та живі організми. Описано методики досліджень складу та структури досліджуваних зразків, а також закономірностей сорбції важких металів з розчинів.

4. Дослідження адсорбції міді у статичних умовах показали, що адсорбційна здатність природного клиноптилоліту нижча, ніж природного глауконіту, але термічна та мікрохвильова обробка сприяє її збільшенню, а саме

клинотилоліту з 1,272 мг/г до 31,051 та 9,047 мг/г відповідно, та глауконіту з 5,369 мг/г до 5,77 та 7,367 мг/г відповідно.

5. Моделювання експериментальних результатів поглинання свинцю в рамках теоретичних моделей ізотерм адсорбції показало, що найвищі адсорбційні ємності притаманні НВЧ-опроміненому глауконіту, що складає 5,42 мг/г, та термічно обробленому клинотилоліту, що складає 0,89 мг/г.

6. На основі моделей Морріса-Вебера та Бойда встановлено, що на оброблених зразках збільшується ефект поверхневої адсорбції, порівняно з природними матеріалами, однак з часом вплив внутрішньої дифузії на процес адсорбції зростатиме. Дослідження кінетики адсорбції показали, що оброблені в мікрохвильовій печі зразки швидше взаємодіють з забрудником.

7. В динамічних умовах термічно оброблений клинотилоліт володіє найвищою та найбільш стійкою в часі ефективністю поглинання  $Pb^{2+}$  – 98%. При поглинанні іонів  $Cu^{2+}$  у динамічних умовах найвищу ефективність продемонстрував НВЧ-опромінений зразок – не менше 97%.

8. Запропоновано застосовувати глауконітові сорбенти для спорудження адсорбційних непроникних бар'єрів, а сорбенти на основі клинотилоліту – для використання як адсорбційних колонах з шаром засипки, або для створення проникних адсорбційних бар'єрів у шарі ґрунту.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Mukherjee S., Kumari D., Joshi M., An A.K., Kumar M. Low-cost bio-based sustainable removal of lead and cadmium using a polyphenolic bioactive Indian curry leaf (*Murraya koengii*) powder. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. 2020. Vol. 226. P. 113471. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2020.11347>
2. Fienen, M.N., Arshad, M. The International Scale of the Groundwater Issue. In: Jakeman, A.J., Barreteau, O., Hunt, R.J., Rinaudo, J.D., Ross, A. (eds) *Integrated Groundwater Management*. Springer, Cham., 2016. URL: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-23576-9\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-23576-9_2)
3. Huang G., Liu L., Liu C., Wang W., Han D. Chapter 18 - Groundwater pollution of Pearl River Delta. *Global Groundwater. Source, Scarcity, Sustainability, Security, and Solutions* / ed. by Elsevier, 2021. P. 251-260. DOI: 10.1016/B978-0-12-818172-0.00018-9
4. Yang W., Di L., Sun Z. Chapter 5. Groundwater variations in the North China Plain: monitoring and modeling under climate change and human activities toward better groundwater sustainability. *Global Groundwater. Source, Scarcity, Sustainability, Security, and Solutions* / ed. by Elsevier. 2021. P. 65–71. DOI: 10.1016/B978-0-12-818172-0.00005-0
5. Karim A. Q., Sadat S. H. Chapter 23 - Groundwater of Afghanistan (potential capacity, scarcity, security issues, and solutions). *Global Groundwater. Source, Scarcity, Sustainability, Security, and Solutions* / ed. by Elsevier, 2020. P. 323–328. DOI: 10.1016/B978-0-12-818172-0.00023-2
6. Masood N., Batool S., Farooqi A. Chapter 22 - Groundwater pollution in Pakistan. *Global Groundwater. Source, Scarcity, Sustainability, Security, and Solutions* / ed. by Elsevier, 2021. P. 309–322. DOI: 10.1016/B978-0-12-818172-0.00022-0
7. Haque S. E. Chapter 21 - Hydrogeochemical characterization of groundwater quality in the states of Texas and Florida, United States. *Global Groundwater*.

- Source, Scarcity, Sustainability, Security, and Solutions* / ed. by Elsevier. 2021. P. 301–308. DOI: 10.1016/B978-0-12-818172-0.00021-9
8. Schreiber M. E. Chapter 20 - Arsenic in groundwater in the United States: research highlights since 2000, current concerns and next steps. *Global Groundwater. Source, Scarcity, Sustainability, Security, and Solutions* / ed. by Elsevier. 2021. P. 275–299. DOI: 10.1016/B978-0-12-818172-0.00020-7
  9. Jia Y. Geogenic-contaminated groundwater in China *Global Groundwater. Source, Scarcity, Sustainability, Security, and Solutions* / ed. by Elsevier. 2021. P. 229–242. DOI: 10.1016/B978-0-12-818172-0.00021-9
  10. Smith A.H., Lingas E.O., Rahman M. Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency. *Bulletin of the World Health Organization*. 2000. Vol. 78, no. 9. P. 1093-1103. URL: <https://iris.who.int/handle/10665/268217>
  11. Aredes S., Klein B., Pawlik M. The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals. *Journal of Cleaner Production*. 2013. Vol. 60. P. 71–76. DOI: 10.1016/j.jclepro.2012.10.035
  12. Національна дослідницька рада [NRC], 1994; NRC, 2005
  13. Jarvis, A. P., Moustafa, M., Orme, P. H. A., Younger, P. L. Effective remediation of grossly polluted acidic, and metal-rich, spoil heap drainage using a novel, low-cost, permeable reactive barrier in Northumberland, UK. *Environmental Pollution*. 2006. Vol. 143, no. 2. P. 261–268. DOI: 10.1016/j.envpol.2005.11.028
  14. Oyewo O. A., Agboola O., Onyango M. S., Popoola P., & Bobape M. F. Current methods for the remediation of acid mine drainage including continuous removal of metals from wastewater and mine dump. *Bio-Geotechnologies for Mine Site Rehabilitation* / ed. by O. A. Oyewo et al. Elsevier, 2018. P. 103–114. DOI: 10.1016/B978-0-12-812986-9.00006-3
  15. Anil K.P., Syed S.H.R., Ana Maria S. Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food and Biotechnological Applications: London, New York, 2013. URL: <http://repository.um->

- palembang.ac.id/id/eprint/9141/1/Handbook%20of%20Membrane%20Separations.pdf
16. Atkinson S. Reverse osmosis makes mine-water drinkable. *Membrane Technology*. 1997. Vol. 1997, no. 84. P. 7–10. DOI: 10.1016/s0958-2118(97)89316-0
  17. Pisa V., Gulikova E. Desalting of Acid Mine Drainage by Reverse Osmosis Method – Field Tests. 9th International Mine Water Congress. Oviedo, 2005. P. 369-373. URL: [http://www.imwa.de/docs/imwa\\_2005/IMWA2005\\_052\\_Pisa.pdf](http://www.imwa.de/docs/imwa_2005/IMWA2005_052_Pisa.pdf)
  18. Park S.-M., Shin S.-Y., Yang J.-S., Ji S.-W., Baek K. Selective Recovery of Dissolved Metals from Mine Drainage Using Electrochemical Reactions. *Electrochimica Acta*. 2015. Vol. 181, no. 1. P. 248–254. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.03.085
  19. Dong B., Fishgold A., Lee P., Runge K., Deymier P., Keswani M. Sono-electrochemical recovery of metal ions from their aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 2016. Vol. 318, no. 15. P. 379–387. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.07.007
  20. Pawlak Z, Cartwright PS, Oloyede A, Bayraktar E. Removal of toxic arsenic and antimony from groundwater spiro tunnel Bulkhead in Park City Utah using colloidal iron hydroxide: comparison with reverse osmosis. *Advanced Materials Research*. 2010. Vol. 83–86. P. 553–562. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.83-86.553
  21. Ferrari L, Kaufmann J, Winnefeld F, Plank J. Interaction of cement model systems with superplasticizers investigated by atomic force microscopy, zeta potential, and adsorption measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010. Vol. 347, no. 1. P. 15–24. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.03.005
  22. Stepova K., Sysa L., Konanets R. Nonlinear Fitting of Iron Sorption on Bentonite to Theoretical Isotherm Models. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2022. Vol. 23, no. 2. P. 270-276. DOI: 10.15330/pcss.23.2.270-276

23. Salimi A. H., Shamshiri A., Jaber E., Bonakdaric H., Akhbarid A., Delatolla R., Hassanvand M. R., Agharazi M., Huang Y. F., Ahmed A. N., Elshafie A. Total iron removal from aqueous solution by using modified Clinoptilolite. *Ain Shams Engineering Journal*. 2022. Vol. 13, no. 1. P. 101495. DOI: 10.1016/j.asej.2021.05.009
24. Vafaeifard M., Lee G., Akib S., Ibrahim S., Yoon Y., Jang M. Facile and economic one-pot synthesis of rigid functional-polyurethane for the effective treatment of heavy metal-contaminated urban storm water run-off. *Desalination and Water Treatment*. 2016. Vol. 57, no. 54. P. 26114-26129. DOI: 10.1080/19443994.2016.1164082
25. Chaturvedi S., Dave P. N. Removal of iron for safe drinking water. *Desalination*. 2012. Vol. 303. P. 1–11. DOI: 10.1016/j.desal.2012.07.003
26. Cameselle C., Gouveia S., Akretche D. E., Belhadj B. Advances in Electrokinetic Remediation for the Removal of Organic Contaminants in Soils. *Organic pollutants-Monitoring, Risk and Treatment*. 2013. 10, 54334. DOI: 10.5772/54334.
27. Chang J., Cheng S. The remediation performance of a specific electrokinetics integrated with zero-valent metals for perchloroethylene contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*. 2006. Vol. 131, no. 1-3. P. 153–162. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.09.026
28. Chung H. I., Lee M. A new method for remedial treatment of contaminated clayey soils by electrokinetics coupled with permeable reactive barriers. *Electrochimica Acta*. 2007. Vol. 52, no. 10. P. 3427–3431. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.08.074
29. Carey M.A., Fretwell B.A., Mosley N.G., Smith J.W.N. Guidance on the use of permeable reactive barriers for remediating contaminated groundwater. National Groundwater and Contaminated Land Centre Report NC/01/51, UK Environment Agency, Bristol. 140pp.

30. Skinner S., Schutte C. The feasibility of a permeable reactive barrier to treat acidic sulphate- and nitrate-contaminated groundwater. *Water SA*. 2007. Vol. 32, no. 2. DOI: 10.4314/wsa.v32i2.5253
31. Powell, R.M., Blowes, D.W., Gillham, R.W., Schultz, D., Sivavec, T., Puls, R.W., Vogan, J.L., Powell, P.D., & Landis, R. 1998. Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation. Report EPA/600/R-98/125, U. S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 51pp
32. Thiruvengkatachari R., Vigneswaran S., Naidu R. Permeable reactive barrier for groundwater remediation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2008. Vol. 14, no. 2. P. 145–156. DOI: 10.1016/j.jiec.2007.10.001
33. Esfahani A. R., Hojati S., Azimi A., Farzadian M., Khataee A. Enhanced hexavalent chromium removal from aqueous solution using a sepiolite-stabilized zero-valent iron nanocomposite: Impact of operational parameters and artificial neural network modeling. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2015. Vol. 49. P. 172–182. DOI: 10.1016/j.jtice.2014.11.011
34. Han W., Fu F., Cheng Z., Tang B., Wu S. Studies on the optimum conditions using acid-washed zero-valent iron/aluminum mixtures in permeable reactive barriers for the removal of different heavy metal ions from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 2016. Vol. 302. P. 437–446. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.09.041
35. Gao F., Wang Q., Zhou K., Li J., Lin H. Feasibility of using Fe<sup>0</sup> to remediate groundwater lead pollution in an abandoned tailings dam. *Environmental Earth Sciences*. 2019. Vol. 78, no. 21. P. 618. DOI: 10.1007/s12665-019-8627-z
36. Maretto M., Bianchi, F. Vignola R., Canepari S., Baric M., Iazzoni R., Tagliabue M., Papini M.P. Microporous and mesoporous materials for the treatment of wastewater produced by petrochemical activities. *Journal of cleaner production*. 2014. Vol. 77. P. 22–34. DOI: 10.1016/j.jclepro.2013.12.070
37. Tabelin C.B., Igarashi T., Arima T., Sato D., Tatsuhara T., Tamoto S. Characterization and evaluation of arsenic and boron adsorption onto natural geologic materials, and their application in the disposal of excavated altered

- rock. *Geoderma*. 2014. Vol. 213. P. 163–172. DOI: 10.1016/j.geoderma.2013.07.037
- 38.Hao N., Cao J., Ye J., Zhang C., Bate B. Content and morphology of lead remediated by activated carbon and biochar: a spectral induced polarization study. *Journal of Hazardous Materials*. 2020. Vol. 411. P. 124605. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124605
- 39.Wu J.H., Yan M.J., Lv S.H., Yin W.Z., Bu H.T., Liu L., Li P., Deng H., Zheng X. Preparation of highly dispersive and antioxidative nano zero-valent iron for the removal of hexavalent chromium. *Chemosphere*. 2021. Vol. 262. P. 127733. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127733>
- 40.Ludwig R. D., Smyth D. J. A., Blowes D. W., Spink L. E., Wilkin R. T., Jewett D. G., Weisener J. C. Treatment of Arsenic, Heavy Metals, and Acidity Using a Mixed ZVI-Compost PRB. *Environmental Science & Technology*. 2009. Vol. 43, no. 6. P. 1970–1976. DOI: 10.1021/es802394p
- 41.Faisal A.A.H., Al-Wakel S.F.A., Assi H.A., Naji L.A., Naushad M. Waterworks sludge-filter sand permeable reactive barrier for removal of toxic lead ions from contaminated groundwater. *Journal of Water Process Engineering*. 2020. Vol. 33. P. 101112. DOI: 10.1016/j.jwpe.2019.101112
- 42.Zhang B., Wang Z., Shi J., Dong H. Sulfur-based mixotrophic bio-reduction for efficient removal of chromium (VI) in groundwater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2020. Vol. 268. P. 296–309. DOI:10.1016/j.gca.2019.10.011
- 43.Shabalala A.N., Ekolu S.O., Diop S., Solomon F. Pervious concrete reactive barrier for removal of heavy metals from acid mine drainage – column study. *Journal of Hazardous Materials*. 2017. Vol. 323. P. 641–653. DOI:10.1016/j.jhazmat.2016.10.027
- 44.Francisca F. M., Glatstein D. A. Environmental application of basic oxygen furnace slag for the removal of heavy metals from leachates. *Journal of Hazardous Materials*. 2020. Vol. 384. P. 121294. DOI:10.1016/j.jhazmat.2019.121294

45. Wang C., Yin H., Bi L., Su J., Pan G. Highly efficient and irreversible removal of cadmium through the formation of a solid solution. *Journal of Hazardous Materials*. 2020. Vol. 384. P. 121461. DOI:10.1016/j.jhazmat.2019.121461
46. Kim S.A., Kamala-Kannan S., Lee K.J., Park Y.J., Shea P.J., Lee W.H., Kim H. M., Oh B.T. Removal of Pb(II) from aqueous solution by a zeolite–nanoscale zero-valent iron composite. *Chemical Engineering Journal*. 2013. Vol. 217. P. 54–60. DOI:10.1016/j.cej.2012.11.097
47. Maretto M., Bianchi, F., Vignola R., Canepari S., Baric M., Iazzoni R., Tagliabue M., Papini M.P. Microporous and mesoporous materials for the treatment of wastewater produced by petrochemical activities. *Journal of Cleaner Production*. 2014. Vol. 77. P. 22–34. DOI:10.1016/j.jclepro.2013.12.070
48. Oliva J., Pablo J.D., Cortina J.L., Cama J., Ayora C. The use of Apatite II™ to remove divalent metal ions zinc(II), lead(II), manganese(II) and iron(II) from water in passive treatment systems: Column experiments. *Journal of Hazardous Materials*. 2010. Vol. 184, no. 1-3. P. 364–374. DOI:10.1016/j.jhazmat.2010.08.045
49. Oliva J., Pablo J.D., Cortina J.L., Cama J., Ayora C. Removal of cadmium, copper, nickel, cobalt and mercury from water by Apatite II™: Column experiments. *Journal of Hazardous Materials*. 2011. Vol. 194. P. 312–323. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.104>
50. Ranjbar E., Ghiassi R., Akbary Z. Lead removal from groundwater by granular mixtures of pumice, perlite and lime using permeable reactive barriers. *Water and Environment Journal*. 2016. Vol. 31, no. 1. P. 39–46. URL: <https://doi.org/10.1111/wej.12223>
51. Bilardi S., Calabro P.S., Care S., Moraci N., Noubactep C. Improving the sustainability of granular iron/pumice systems for water treatment. *Journal of Environmental Management*. 2013. Vol. 121. P. 133–141. DOI: 10.1016/j.jenvman.2013.02.042

52. Bilardi S., Calabrò P. S., Moraci N. The removal efficiency and long-term hydraulic behaviour of zero valent iron/lapillus mixtures for the simultaneous removal of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ . *Science of The Total Environment*. 2019. Vol. 675. P. 490–500. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.04.260
53. Ren J., Woo Y.C., Yao M., Tijing L.D., Shon H.K. Enhancement of nanoscale zero-valent iron immobilization onto electrospun polymeric nanofiber mats for groundwater remediation. *Process Safety and Environmental Protection*. 2017. Vol. 112. P. 200–208. DOI: 10.1016/j.psep.2017.04.02
54. Bartzas G., Komnitsas K., Paspaliaris I. Laboratory evaluation of  $\text{Fe}^0$  barriers to treat acidic leachates. *Minerals Engineering*. 2006. Vol. 19, no. 5. P. 505–514. DOI: 10.1016/j.mineng.2005.09.032
55. Limper D., Fellingner G. P., Ekelu S. O. Evaluation and microanalytical study of ZVI/scoria zeolite mixtures for treating acid mine drainage using reactive barriers – Removal mechanisms. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018. Vol. 6, no. 5. P. 6184–6193. DOI: 10.1016/j.jece.2018.08.064
56. Andrés N. F., Francisco M. S. Effects of sewage sludge application on heavy metal leaching from mine tailings impoundments. *Bioresource Technology*. 2008. Vol. 99, no. 16. P. 7521–7530. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.02.022
57. Ayala-Parra P., Sierra-Alvarez R., Field J. A. Treatment of acid rock drainage using a sulfate-reducing bioreactor with zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials*. 2016. Vol. 308. P. 97–105. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.01.029
58. Dalida M.L.P., Mariano A.F.V., Futralan C.M., Kan C.C., Tsai W.C., Wan M.W. Adsorptive removal of  $\text{Cu(II)}$  from aqueous solutions using non-crosslinked and crosslinked chitosan-coated bentonite beads. *Desalination*. 2011. Vol. 275, no. 1-3. P. 154–159. URL: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.02.051>
59. Park J.B., Lee S.H., Lee J.W., Lee C.Y. Lab scale experiments for permeable reactive barriers against contaminated groundwater with ammonium and heavy metals using clinoptilolite (01-29B). *Journal of Hazardous Materials*. 2002. Vol. 95, no. 1-2. P. 65–79. DOI: 10.1016/s0304-3894(02)00007-9

60. Choi J., Septian A., Shin W. S. Influence of Salinity on the Removal of Ni and Zn by Phosphate-Intercalated Nano Montmorillonite (PINM). *Minerals*. 2020. Vol. 10, no. 11. P. 980. DOI: 10.3390/min10110980
61. Liu R., Lal R. Nanoenhanced Materials for Reclamation of Mine Lands and Other Degraded Soils: A Review. *Journal of Nanotechnology*. 2012. Vol. 2012. P. 1–18. DOI: 10.1155/2012/461468
62. Inglezakis V. J., Grigoropoulou H. Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors. *Journal of Hazardous Materials*. 2004. Vol. 112, no. 1-2. P. 37–43. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.02.052
63. Eyde T.H. Zeolites, *Minerals Eng.* 2010. P. 62–86.
64. Ming D. W., Allen E. R. Use of Natural Zeolites in Agronomy, Horticulture and Environmental Soil Remediation. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2001. Vol. 45, no. 1. P. 619–654. DOI: 10.2138/rmg.2001.45.18
65. Pramudita D., Iskandar I., Indarto A. Nano-Enhanced Materials for Reclamation of Mine Spoils. *Bio-Geotechnologies for Mine Site Rehabilitation*. 2018. P. 201–214. DOI: 10.1016/b978-0-12-812986-9.00012-9
66. Belova T. P. Adsorption of heavy metal ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$ ) from aqueous solutions by natural zeolite. *Heliyon*. 2019. Vol. 5, no. 9. P. e02320. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e02320
67. Kazemian, H., Gedikb, K. and Imamoglu, I. In *Natural Zeolites* Bentham. Science Publishers. 2012. P. 473–508.
68. Salimi A.H., Shamshiri A., Jaber E., Bonakdari H., Akhbari A., Delatolla R., Hassanvand M. R., Agharazi M., Huang Y.F., Ahmed A.N., Elshafie A. Total iron removal from aqueous solution by using modified clinoptilolite. *Ain Shams Engineering Journal*. 2021. Vol. 13, no. 1. P. 101495 DOI: 10.1016/j.asej.2021.05.009.
69. Smičiklas I., Dimović S., Plećaš I. Removal of  $\text{Cs}^{1+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  from aqueous solutions by adsorption on natural clinoptilolite. *Applied Clay Science*. 2007. Vol. 35, no. 1-2. P. 139–144. DOI: 10.1016/j.clay.2006.08.004

- 70.Çoruh S. The removal of zinc ions by natural and conditioned clinoptilolites. *Desalination*. 2008. Vol. 225, no. 1-3. P. 41–57. DOI: 10.1016/j.desal.2007.06.015
- 71.Nguyen V. D., Pham T. T., Vranova V., Nguyen H.T.N., Nguyen L. T. N., Vuong X. T., Bui Q. M. Removal of cadmium from aqueous solution using sonochemically modified clinoptilolite: Optimization and modeling. *Environmental Technology & Innovation*. 2020. Vol. 20. P. 101166. DOI: 10.1016/j.eti.2020.101166
- 72.Meunier A., El Albani A. The glauconite–Fe-illite–Fe-smectite problem: a critical review. *Terra Nova*. 2007. Vol. 19, no. 2. P. 95–104. DOI: 10.1111/j.1365-3121.2006.00719.x
- 73.Adriaens R., Vandenberghe N., Elsen J. Natural Clay-Sized Glauconite in the Neogene Deposits of the Campine Basin (Belgium). *Clays and Clay Minerals*. 2014. Vol. 62, no. 1. P. 35–52. DOI: 10.1346/ccmn.2014.0620104
- 74.Odin G. Green marine clays. *Developments in Sedimentology* / ed. by G.S. Odin  
Odin - Mairre de Recherche — CNRS, Universiré Pierre er Marie Curie. Paris, 1988. Vol. 45. P. 1-445. DOI: 10.1016/s0070-4571(08)x7004-9
- 75.Courbe C., Velde B., Meunier A. Weathering of glauconites: reversal of the glauconitization process in a soil profile in western France. *Clay Minerals*. 1981. Vol. 16, no. 3. P. 231–243. DOI: 10.1180/claymin.1981.016.3.02.
- 76.Van Ranst E., De Coninck F. Evolution of glauconite in imperfectly drained sandy soils of the Belgian Campine. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*. 1983. Vol. 146, no. 4. P. 415–426. DOI: 10.1002/jpln.19831460403
- 77.Franus M, Bandura L, Madej J. Mono and Poly-Cationic Adsorption of Heavy Metals Using Natural Glauconite. *Minerals*. 2019. Vol. 9, no. 8. P. 470. DOI: 10.3390/min9080470
- 78.Martemyanov D., Rudmin M., Zhuravkov S., Korotkova E., Godymchuk A., Haskelberg M., Martemyanovaa I., Chernova A., Tyabaev A., Artamonov A., Plotnikov E. Application of ural glauconite for groundwater deironing and

- demanganation. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 2021. Vol. 56, no. 8. P. 861–866. DOI: 10.1080/10934529.2021.1932171
79. Carvalho, M. N., de Abreu C. A. M., Benachour M., Sales D. C. S., Baraúna O. S., da Motta Sobrinho M. A. Applying Combined Langmuir–Freundlich Model to the Multi-Component Adsorption of BTEX and Phenol on Smectite Clay. *Adsorption Science & Technology*. 2012. Vol. 30, no. 8-9. P. 691–699. DOI: 10.1260/0263-6174.30.8-9.691
80. Ivanchenko A. V., Khavikova K. Y., Yelatontsev D. O., Panasenko V. O. Research of coke wastewater treatment process with glauconite clay. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2021. Vol 29, no. 4. P. 549-558. DOI: 10.15421/jchemtech.v29i4.238046
81. Bezdeneznykh L., Kharlamova O., Shmandiy V., Rigas T. Research of adsorption properties of glauconite-based composite adsorbents. *Journal of Ecological Engineering*. 2020. Vol 21, no. 6. P. 147-154. DOI: 10.12911/22998993/123245
82. Hao O. J., Tsai C. M., Huang C. P. The removal of metals and ammonium by natural glauconite. *Environment International*. 1987. Vol. 13, no. 2. P. 203–212. DOI: 10.1016/0160-4120(87)90091-2
83. Smith E. H., Lu W., Vengris T., Binkiene R. Sorption of heavy metals by Lithuanian glauconite. *Water Research*. 1996. Vol. 30, no. 12. P. 2883–2892. DOI: 10.1016/s0043-1354(96)00004-8
84. Hao O. J., Tsai C. M., Huang C. P. The removal of metals and ammonium by natural glauconite. *Environment International*. 1987. Vol. 13, no. 2. P. 203–212. DOI: 10.1016/0160-4120(87)90091-2
85. Mandal A., Dey B. B., Das S. K. Thermodynamics, kinetics, and isotherms for phenol removal from wastewater using red mud. *Water Practice and Technology*. 2020. Vol. 15, no. 3. P. 705–722. DOI: 10.2166/wpt.2020.056
86. Gładysz-Płaska A. Application of modified clay for removal of phenol and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ions from aqueous solutions. *Adsorption Science & Technology*. 2017. Vol. 35, no. 7-8. P. 692–699. DOI: 10.1177/0263617417704774

87. Research into technology of zinc and ferum extraction from aquatic environments by sorbents based on natural raw materials / A. V. Ivanchenko et al. Scientific notes of Taurida National V.I. Vernadsky University. *Series: Technical Sciences*. 2021. No. 6. P. 167–171. DOI: 10.32838/2663-5941/2021.6/27
88. Мадані М.М., Іскандрова Л.Р. Аналіз сорбційних властивостей глин в розрізі очистки вод забруднених іонами важких металів. Всеукраїнська науково-практична інтернет-конференція "Екологічно сталий розвиток урбосистем" ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2–3 листопада 2022 р. с. 99-101.
89. Coelho P. C. S., Teixeira J. P. F., Gonçalves O. N. B. S. M. Mining Activities: Health Impacts. *Encyclopedia of Environmental Health*. 2011. P. 788–802. DOI: 10.1016/b978-0-444-52272-6.00488-8.
90. Haddaway N.R., Cooke S.J., Lesser P., Macura B., Nilsson N.E., Taylor J.J., Raito K. Evidence of the impacts of metal mining and the effectiveness of mining mitigation measures on social–ecological systems in Arctic and boreal regions: a systematic map protocol. *Environmental Evidence*. 2019. Vol. 8, no. 1. DOI: 10.1186/s13750-019-0152-8
91. Hossain D., Gorman D., Chapelle B., Mann W., Saal R., Penton G. Impact of the mining industry on the mental health of landholders and rural communities in southwest Queensland. *Australasian Psychiatry*. 2013. Vol. 21, no. 1. P. 32–37. DOI: 10.1177/1039856212460287
92. Kibria, Golam Mohammad. "Mining: Friend or Foe? Economic, Environmental & Social Impacts- An Overview." (2013).
93. Nakazawa K., Nagafuchi O., Kawakami T., Inoue T., Yokota K., Serikawa Y., Cyio B., Elvince R. Human health risk assessment of mercury vapor around artisanal small-scale gold mining area, Palu city, Central Sulawesi, Indonesia. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2016. Vol. 124. P. 155–162. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2015.09.042
94. Zhou L., Li Z., Liu W., Liu, S., Zhand L., Zhong, L., Luo X., Liang H. Restoration of rare earth mine areas: organic amendments and phytoremediation.

- Environmental Science and Pollution Research*. 2015. Vol. 22, no. 21. P. 17151–17160. DOI: 10.1007/s11356-015-4875-y
95. Aryee B. N. A., Ntibery B. K., Atorkui E. Trends in the small-scale mining of precious minerals in Ghana: a perspective on its environmental impact. *Journal of Cleaner Production*. 2003. Vol. 11, no. 2. P. 131–140. DOI: 10.1016/s0959-6526(02)00043-4
  96. Balasubramanian A. An overview of mining methods. Technical report. 2017. DOI: 10.13140/RG.2.2.15761.63845.
  97. Obasi Marie C. and Aondover Eric Msughter. Assessment of Media Coverage of Environmental Hazards in Mining Communities in Ebonyi State, Nigeria. *Environmental Challenges*. 2023. n. pag.
  98. Northey S., Haque N., Mudd G. Using sustainability reporting to assess the environmental footprint of copper mining. *Journal of Cleaner Production*. 2013. Vol. 40. P. 118–128. DOI: 10.1016/j.jclepro.2012.09.027
  99. Mensah A.K., Mahiri I.O., Owusu O., Mireku O.D., Wireku i., Kissi E.A. Environmental Impacts of Mining: a Study of Mining Communities in Ghana. *Applied ecology and environmental sciences*. 2015. 3 (No. 3), 81–94. <https://doi.org/10.12691/aees-3-3-3>.
  100. Gandy C.J., Davis J.E., Orme P.H.A., Potter H.A.B., Jarvis A.P. Metal removal mechanisms in a short hydraulic residence time subsurface flow compost wetland for mine drainage treatment. *Ecological Engineering*. 2016. Vol. 97. P. 179–185. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2016.09.011
  101. Haddaway N.R., Macura B., Whaley P., Pullin A.S. ROSES RepOrting standards for Systematic Evidence Syntheses: pro forma, flow-diagram and descriptive summary of the plan and conduct of environmental systematic reviews and systematic maps. *Environmental Evidence*. 2018. Vol. 7. P. 7. DOI: 10.1186/s13750-018-0121-7
  102. Lottermoser B. Mine Wastes: Springer Berlin Heidelberg, 2010. 404 p. DOI: 10.1007/978-3-642-12419-8

103. Gathuru G. The performance of selected tree species in the rehabilitation of a limestone quarry at East African Portland Cement Company land Athi River, Kenya : Doctoral dissertation. Nairobi, 2011. 160 p. URL: <http://ir-library.ku.ac.ke/handle/123456789/3849>.
104. Haddaway N.R., Cooke S.J., Lesser P., Macura B., Nilsson N.E., Taylor J.J., Raito K. Evidence of the impacts of metal mining and the effectiveness of mining mitigation measures on social–ecological systems in Arctic and boreal regions: a systematic map protocol. *Environmental Evidence*. 2019. Vol. 8, no. 1. P. 9. DOI: 10.1186/s13750-019-0152-8
105. Adu-Yeboah J.K., Obiri-Yeboah D. Practical Social Studies for Senior High Schools. KwaDwoan Publishing, Accra. 2008.
106. Shi Jieqing, Deng-ke Li, Chaoyong Shen, Jing Yang and Fanming Wu. A new pattern to quantitatively evaluate the value of ecosystem services in the large-scale open-pit coal mining area. *Frontiers in Ecology and Evolution* (2023).
107. Lottermoser, B.G. (2010) Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts. Springer, Berlin. URL: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-12419-8>
108. Yankson P.W.K. Gold mining and corporate social responsibility in the Wassa West district, *Ghana Dev. Pract.*, 2010. 20 (3). P. 354-366
109. Amponsah-Tawiah K., Dartey-Baah K., 2011. The mining industry in Ghana: a blessing or a curse. *Int. J. Bus. Soc. Sci.* 2011. 2 (12), P. 62–69.
110. Haddaway N.R., Cooke S.J., Lesser P., Macura B., Nilsson N.E., Taylor J.J., Raito K. Evidence of the impacts of metal mining and the effectiveness of mining mitigation measures on social–ecological systems in Arctic and boreal regions: a systematic map protocol. *Environmental Evidence*. 2019. Vol. 8, no. 1. DOI: 10.1186/s13750-019-0152-8
111. Cordy P., Veiga M.M., Salih I., Al-Saadi S., Console S., Garcia O. Mercury contamination from artisanal gold mining in Antioquia, Colombia: The

- world's highest per capita mercury pollution. *Science of The Total Environment*. 2011. Vol. 410-411. P. 154–160. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.09.006
112. Mitchell C. J. A., O'Neill K. The Sherriff Creek Wildlife Sanctuary: Further evidence of mine-site repurposing and economic transition in northern Ontario. *The Extractive Industries and Society*. 2017. Vol. 4, no. 1. P. 24–35. DOI: 10.1016/j.exis.2016.11.007
  113. Wang H.Q., Zhao Q., Zeng D.H., Hu Y.L., Yu Z.Y. Remediation of a Magnesium-Contaminated Soil by Chemical Amendments and Leaching. *Land Degradation & Development*. 2015. Vol. 26, no. 6. P. 613–619. DOI: 10.1002/ldr.2362
  114. Волощишин А. І. Екологічний стан природно-технічних геосистем ліквідованих шахт Львівсько-Волинського вугільного басейну. дис. ... доктора філософії : 101 – Екологія. Львів. 2023. 303 с.
  115. Босак П.В. Екологічна безпека стічних вод природних відвалів вугільних шахт Нововолинського гірничопромислового району: дис. ... канд. тех. наук : 21.06.01. Львів. 2021. 218 с.
  116. White R. Environmental Victimology and Ecological Justice. In: Wilson, D., Ross, S. (eds) *Crime, Victims and Policy*. Palgrave Studies in Victims and Victimology. Palgrave Macmillan, London, 2015. DOI: 10.1057/9781137383938\_3
  117. Sheoran A.S., Sheoran V., Poonia P. Rehabilitation of mine degraded land by metallophytes. *Rehabilitation of mine degraded land by metallophytes. Mining Engineers Journal*, 2008. 10 (3), 11–16.
  118. Mensah A.K., Mahiri I.O., Owusu O., Mireku O.D., Wireko I., Kissi E.A. Environmental Impacts of Mining: a Study of Mining Communities in Ghana. *Journal of Applied Ecology And Environmental Sciences*, 2015 Vol. 3, no. 3. P. 81–94. DOI: 10.12691/aees-3-3-3.
  119. Kivinen S., Vartiainen K., Kumpula T. People and Post-Mining environments; PPGIS Mapping of the Landscape Values, Knowledge Needs,

- and Future Perspectives in Northern Finland. *Land*. Vol. 7, no. 4. P. 151. DOI: 10.3390/land7040151
120. Akabzaa T., Darimani A. Impact of mining sector investment in Ghana: A study of the Tarkwa mining region. *Third World Network*. Vol. 11, no. 2. P. 47–61. URL: [https://transparencylab.org/Documentation/Additional%20resources/Additiona1%20documents/Impact%20of%20mining%20investment%20in%20Ghana\\_2001.pdf](https://transparencylab.org/Documentation/Additional%20resources/Additiona1%20documents/Impact%20of%20mining%20investment%20in%20Ghana_2001.pdf)
  121. Sikaundi, G., 2013. The Copper Mining Industry in Zambia: Environmental Challenges. Accessed on. <http://unstats.un.org/unsd/environment>.
  122. Sheoran V., Sheoran A.S., Poonia, P. Soil reclamation of abandoned mine land by revegetation: a review. *International Journal of Soil, Sediment, and Water*. 2010. Vol. 3, no. 2. P. 13. URL: <https://scholarworks.umass.edu/intljssw/vol3/iss2/13/>
  123. Rai V.R., Raman N.S., Choudhary S.K. Development of Indian Coal Industry Specific Environment Audit Format. *International Journal for Innovative Research in Science & Technology*. 2015. Vol. 2, no. 17. P. 106–117.
  124. Festin S.E., Tigabu M., Chileshe N.M., Syampungani S., Oden P.C. Progresses in the restoration of the post-mining landscape in Africa. *Journal of Forestry Research*. 2019. Vol. 30, no. 2. P. 381–396. DOI: 10.1007/s11676-018-0621-x
  125. Kangwa P. K. An Assessment of the Economic, Social and Environmental Impacts of the Mining Industry. A Case Study of Copper Mining in Zambia : Masters thesis. Lund, 2008. P. 50 URL: <https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=8983087bc1028f58151e4997c319fc2bebea5efa>.
  126. Edraki M., Baumgartl T., Manlapig E., Bradshaw D., Franks D.M., Moran C.J. Designing mine tailings for better environmental, social and economic

- outcomes: a review of alternative approaches. *Journal of Cleaner Production*. 2014. Vol. 84. P. 411–420. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.04.079
127. Jain R., Cui Z., Domen J. Environmental Impact of Mining and Mineral Processing: Management, Monitoring, and Auditing Strategies, vol. 2016. Elsevier, Amsterdam, pp. 53–157.
  128. Lawrence R., Larsen R. K. The politics of planning: assessing the impacts of mining on Sami lands. *Third World Quarterly*. 2017. Vol. 38, no. 5. P. 1164–1180. DOI: 10.1080/01436597.2016.1257909
  129. Mitchell C. J. A., O'Neill K. The Sherriff Creek Wildlife Sanctuary: Further evidence of mine-site repurposing and economic transition in northern Ontario. *The Extractive Industries and Society*. 2017. Vol. 4, no. 1. P. 24–35. DOI: 10.1016/j.exis.2016.11.007
  130. Yang Y., Erskine P.D., Zhang S., Wang Y., Bian Z., Lei S. Effects of underground mining on vegetation and environmental patterns in a semi-arid watershed with implications for resilience management. *Environmental Earth Sciences*. 2018. Vol. 77, no. 17. DOI: 10.1007/s12665-018-7796-5
  131. Rankin W.J. Minerals, Metals, and Sustainability: Meeting Future Material Needs. CSIRO Pub, Collingwood. 2011.
  132. Asensio V., Vega F.A., Andrade M.L., Covelo E.F. Tree vegetation and waste amendments to improve the physical condition of copper mine soils. *Chemosphere*. 2013. Vol. 90, no. 2. P. 603–610. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.08.050
  133. Obiri-Nyarko F., Grajales-Mesa S. J., Malina G. An overview of permeable reactive barriers for in situ sustainable groundwater remediation. *Chemosphere*. 2014. Vol. 111. P. 243–259. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.03.112
  134. Maiti S. K., Ghose M. K. Ecological restoration of acidic coalmine overburden dumps - an Indian case study. *Land Contamination & Reclamation*. 2005. Vol. 13, no. 4. P. 361–369. DOI: 10.2462/09670513.637

135. Mahar P. Wang P., Ali A., Awasthi M.K., Lahori A.H., Wang Q., Li R.H., Zhang Z.Q. Challenges and opportunities in the phytoremediation of heavy metals contaminated soils: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2016. Vol. 126. P. 111–121. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2015.12.023
136. Ghose M.K. Soil conservation for rehabilitation and revegetation of mine-degraded land. *TIDEE (Teri Information Digest on Energy and Environment)*. 2005. Vol. 4, no. 2. P. 137-150. URL: [https://www.researchgate.net/publication/281594205\\_Soil\\_conservation\\_for\\_rehabilitation\\_and\\_revegetation\\_of\\_mine-degraded\\_land](https://www.researchgate.net/publication/281594205_Soil_conservation_for_rehabilitation_and_revegetation_of_mine-degraded_land)
137. Sheoran A.S., Sheoran V., Poonia P.. Rehabilitation of mine degraded land by metallophytes. *Mining Engineers Journal*, 2008. 10 (3). P. 11-16
138. Nakazawa K., Nagafuchi O., Kawakami T., Inoue T., Yokota K., Serikawa Y., Cyio B., Elvince R. Human health risk assessment of mercury vapor around artisanal small-scale gold mining area, Palu city, Central Sulawesi, *Indonesia Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2016. Vol. 124. P. 155–162. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2015.09.042
139. Feng X., Fu B., Lu N., Zeng Y., Wu B. How ecological restoration alters ecosystem services: an analysis of carbon sequestration in China's Loess Plateau. *Scientific Reports*. 2013. Vol. 3, no. 1. DOI: 10.1038/srep02846
140. Das M., Maiti S.K. Metal mine waste and phytoremediation: A review. *Water Environ. Pollut.*, 2005. 4 (1). P. 169-176
141. Amegbey N. Lecture notes on environmental engineering in mining. University of science and technology School of Mines, Tarkwa, Ghana. 2001.
142. Hilson G. The environmental impact of small-scale gold mining in Ghana: identifying problems and possible solutions. *The Geographical Journal*. 2002. Vol. 168, no. 1. P. 57–72. DOI: 10.1111/1475-4959.00038
143. Witze A., Kanipe J. Island on fire: the extraordinary story of a forgotten volcano that covered a continent in darkness. *Choice Reviews Online*. 2015. Vol. 52, no. 10. P. 52–5360–52–5360. DOI: 10.5860/choice.189474

144. Titshall L. W., Hughes J. C., Bester H. C. Characterisation of alkaline tailings from a lead/zinc mine in South Africa and evaluation of their revegetation potential using five indigenous grass species. *South African Journal of Plant and Soil*. 2013. Vol. 30, no. 2. P. 97–105. DOI: 10.1080/02571862.2013.807361
145. Попович В.В. Фітомеліорація затухаючих териконів Львівсько-Волинського вугільного басейну: дис. ... канд. с.-г. наук : 06.03.01 – Лісові культури та фітомеліорація. Львів, 2011. 233 с.
146. Knysh I., Karabyn V. Heavy metals distribution in the waste pile rocks of Chervonogradska mine of the Lviv-Volyn coal basin (Ukraine). *Pollution Research Journal Papers*, 33 (4), P. 663-670.
147. Popovych V., Voloshchyshyn A., Tyndyk O., Menshykova, O., Shuplat T., Bosak P. Monitoring of Heavy Metals Migration into Edaphic Horizons of Coal Mine Dumps. *Ecologia Balkanica*. Vol. 14, no.2. P. 63–74. URL: <https://sci.ldubgd.edu.ua/jspui/handle/123456789/11373>
148. Босак П. В., Стокалюк О. В. Моделювання поширення забруднюючих речовин у довкілля з породних відвалів вугільних шахт Нововолинського гірничопромислового району. *Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності*. 2022. № 26. С. 5–13. DOI: 10.32447/20784643.26.2022.01
149. Kumah A. Sustainability and gold mining in the developing world. *Journal of Cleaner Production*. 2006. Vol. 14, no. 3-4. P. 315–323. DOI: 10.1016/j.jclepro.2004.08.007
150. Adel D., 40 US Mines are Causing Water Pollution that Will Last for Centuries, Says New Report. *Earth Island Journal*. 2013. URL: <https://www.earthisland.org/journal/index.php/articles/entry/us>.
151. Huang Y., Tian F., Wang Y., Wang M., Hu Z.. Effect of coal mining on vegetation disturbance and associated carbon loss. *Environmental Earth Sciences*. 2014. Vol. 73, no. 5. P. 2329–2342. DOI: 10.1007/s12665-014-3584-z

152. Duri F.T.P. Chapter. Fifteen Environmental Activism from below: the Case of the Subaltern against Commercial Diamond Mining Companies in the Chiadzwa Area of Zimbabwe. 2016
153. Certini G., Scalenghe R., Woods W. I. The impact of warfare on the soil environment. *Earth-Science Reviews*. 2013. Vol. 127. P. 1–15. DOI: 10.1016/j.earscirev.2013.08.009
154. Bordeleau G.; Martel R.; Ampleman G.; Thiboutot S. Environmental Impacts of Training Activities at an Air Weapons Range. *Journal of Environmental Quality*. 2008. Vol. 37, no. 2. P. 308–317. DOI: 10.2134/jeq2007.0197
155. Wood C.E. Soil and Culture / ed. by E. R. Landa, C. Feller. Dordrecht : Springer Netherlands, 2009. DOI: 10.1007/978-90-481-2960-7
156. Certini G. Effects of fire on properties of forest soils: a review. *Oecologia*. 2005. Vol. 143, no. 1. P. 1–10. DOI: 10.1007/s00442-004-1788-8
157. McNeill J. R. Woods and Warfare in World History. *Environmental History*. 2004. Vol. 9, no. 3. P. 388. DOI: 10.2307/3985766
158. Islam M. N., Nguyen X. P., Jung H.-Y., Park J.-H.. Chemical Speciation and Quantitative Evaluation of Heavy Metal Pollution Hazards in Two Army Shooting Range Backstop Soils. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2015. Vol. 96, no. 2. P. 179–185. DOI: 10.1007/s00128-015-1689-z
159. Lin Z., Comet B., Qvarfort U.; Herbert R. The chemical and mineralogical behaviour of Pb in shooting range soils from central Sweden / Z. Lin et al. *Environmental Pollution*. 1995. Vol. 89, no. 3. P. 303–309. DOI: 10.1016/0269-7491(94)00068-o
160. Busby R.R.; Douglas T.A.; LeMonte J.J.; Ringelberg D.; Indest K. Metal accumulation capacity in indigenous Alaska vegetation growing on military training lands. *International Journal of Phytoremediation*. 2019. Vol. 22, no. 3. P. 259–266. DOI: 10.1080/15226514.2019.1658708

161. Francis R. A. The Impacts of Modern Warfare on Freshwater Ecosystems. *Environmental Management*. 2011. Vol. 48, no. 5. P. 985–999. DOI: 10.1007/s00267-011-9746-9
162. Literathy P. Environmental Consequences of the Gulf War in Kuwait: Impact on Water Resources. *Water Science and Technology*. 1992. Vol. 26, no. 1-2. P. 21–30. DOI: 10.2166/wst.1992.0382
163. Bu-Olayan A. H., Subrahmanyam M. N. V., Al-Sarawi M., Thomas B. V. Effects of the Gulf War oil spill in relation to trace metals in water, particulate matter, and PAHs from the Kuwait coast. *Environment International*. 1998. Vol. 24, no. 7. P. 789–797. DOI: 10.1016/s0160-4120(98)00056-7
164. Faour G., Fayad A. Water Environment in the Coastal Basins of Syria - Assessing the Impacts of the War. *Environmental Processes*. 2014. Vol. 1, no. 4. P. 533–552. DOI: 10.1007/s40710-014-0043-5
165. Gunawardana H., Tantrigoda D. A., Kumara U. A. Post-conflict economic development: A way forward. *Economic Studies (Ikonomicheski Izsledvania)*. 2018. Vol. 27, no. 4. P. 162–175.
166. Mason M., Zeitoun M., El Sheikh R. Conflict and social vulnerability to climate change: Lessons from Gaza. *Climate and Development*. 2011. Vol. 3, no. 4. P. 285–297. DOI: 10.1080/17565529.2011.618386
167. Weinthal E., Sowers J. Targeting infrastructure and livelihoods in the West Bank and Gaza. *International Affairs*. 2019. Vol. 95, no. 2. P. 319–340. DOI: 10.1093/ia/iiz015
168. Zeitoun M., Eid-Sabbagh K., Loveless J. The analytical framework of water and armed conflict: a focus on the 2006 Summer War between Israel and Lebanon. *Disasters*. 2013. Vol. 38, no. 1. P. 22–44. DOI: 10.1111/disa.12039
169. Clausen, J., Korte, N. The distribution of metals in soils and pore water at three US military training facilities. *Soil and Sediment Contamination*. 2009. Vol. 18, no. 5. P. 546–563. DOI: 10.1080/15320380903085683

170. Fayiga A.O., Saha U., Ma L. Chemical and physical characterization of lead in three shooting range soils in Florida. *Chem. Speciat. Bioavailab.* 2011. 23. P. 163–169
171. Thouin H., Le Forestier L., Gautret P., Hube D., Laperche V., Dupraz S., Battaglia-Brunet F. Characterization and mobility of arsenic and heavy metals in soils polluted by the destruction of arsenic-containing shells from the Great War. *Sci. Total Environ.* 2016. 550. P. 658–669.
172. Laporte-Saumure M., Martel R., Mercier G. Characterization and metal availability of copper, lead, antimony and zinc contamination at four Canadian small arms firing ranges. *Environ. Technol.* 2011. 32. P. 767–781.
173. Rajapaksha A.U., Ahmad M., Vithanage M., Kim K.R., Chang J.Y., Lee S.S., Ok Y.S. The role of biochar, natural iron oxides, and nanomaterials as soil amendments for immobilizing metals in shooting range soil. *Environ. Geochem. Health.* 2015. 37. P. 931–942.
174. Bannon D.I., Drexler J.W., Fent G.M., Casteel S.W., Hunter P.J., Brattin W.J., Major M.A. Evaluation of Small Arms Range Soils for Metal Contamination and Lead Bioavailability. *Environ. Sci. Technol.* 2009. 43. P. 9071–9076
175. Denton G.R.W., Emborski C.A., Hachero A.A.B., Masga R.S., Starmer J.A. Impact of WWII dumpsites on Saipan (CNMI): Heavy metal status of soils and sediments. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2016. 23. P. 11339–11348.
176. Knechtenhofer L.A., Xifra I.O., Scheinost A.C., Flühler H., Kretzschmar R. Fate of heavy metals in a strongly acidic shooting-range soil: Small-scale metal distribution and its relation to preferential water flow. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 2003. 166. P. 84–92.
177. Sanderson P., Naidu R., Bolan N., Bowman M., Mclure S. Effect of soil type on distribution and bioaccessibility of metal contaminants in shooting range soils. *Sci. Total Environ.* 2012. 438. P. 452–462.

178. Rodriguez-Seijo A., Alfaya C.M., Andrade-Couce M., Alonso Vega F. Copper, Chromium, Nickel, Lead and Zinc Levels and Pollution Degree in Firing Range Soils. *Land Degrad. Dev.* 2016. 27. P. 1721–1730.
179. Okkenhaug G., Gebhardt K.-A.G., Amstaetter K., Bue H., Herzel H., Mariussen E., Rossebo A.A., Cornelissen G., Breedveld G.D., Rasmussen G. et al. Antimony (Sb) and lead (Pb) in contaminated shooting range soils: Sb and Pb mobility and immobilization by iron based sorbents, a field study. *J. Hazard. Mater.* 2016. 307. P. 336–343.
180. Tomic N.T., Smiljanic S., Jovic M., Gligoric M., Povrenovic D., Dosic A. Examining the Effects of the Destroying Ammunition, Mines, and Explosive Devices on the Presence of Heavy Metals in Soil of Open Detonation Pit: Part 1-Pseudo-total Concentration. *Water Air Soil Pollut.* 2018. 229. 301.
181. Голубцов О., Сорокіна Л., Сплодитель А., Чумаченко С. Вплив війни росії проти України на стан українських ґрунтів. Результати аналізу. Київ: ГО “Центр екологічних ініціатив «Екодія», 2023. 32 с.
182. Shumilova O., Tockner K., Sukhodolov A., Khilchevskyi V., De Meester L., Stepanenko S., Trokhymenko G., Hernández-Agüero J. A., Gleick P. Impact of the Russia–Ukraine armed conflict on water resources and water infrastructure. *Nature Sustainability*, Vol. 6. P. 578-586. DOI: 10.1038/s41893-023-01068-x
183. Karimi-Shamsabadi M., Nezamzadeh-Ejhieh A. Comparative study on the increased photoactivity of coupled and supported manganese-silver oxides onto a natural zeolite nano-particles. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 2016. Vol. 418-419. P. 103–114. DOI: 10.1016/j.molcata.2016.03.034
184. Huang Q., Zhang Y., Zhou W., Huang X., Chen Y., Tan X., Yu T. Amorphous molybdenum sulfide mediated EDTA with multiple active sites to boost heavy metal ions removal. *Chinese Chemical Letters.* 2020. DOI: 10.1016/j.cclet.2020.12.020
185. Ozdes D., Gundogdu A., Kemer B., Duran C., Senturk H. B., Soylak M. Removal of Pb(II) ions from aqueous solution by a waste mud from copper mine

- industry: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 166, no. 2-3. P. 1480–1487. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.12.073
186. Das C., Singh S., Bhakta S., Mishra P., Biswas G. Bio-modified magnetic nanoparticles with *Terminalia arjuna* bark extract for the removal of methylene blue and lead (II) from simulated wastewater. *Chemosphere*. 2022. Vol. 291. P. 132673. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.132673
  187. Krstić V., Urošević T., Pešovski B. A review on adsorbents for treatment of water and wastewaters containing copper ions. *Chemical Engineering Science*. 2018. Vol. 192. P. 273–287. DOI: 10.1016/j.ces.2018.07.022
  188. Carolin C.F., Kumar P.S., Saravanan A., Joshiba G.J., Naushad M. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2017. Vol. 5, no. 3. P. 2782–2799. DOI: 10.1016/j.jece.2017.05.029
  189. Barakat M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*. 2011. Vol. 4, no. 4. P. 361–377. DOI: 10.1016/j.arabjc.2010.07.019
  190. Jeremias J.S.D., Lin J.Y., Dalida M.L.P., Lu M.C., Abatement technologies for copper containing industrial wastewater effluents – A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2023. Vol. 11, no. 2. P. 109336. DOI: 10.1016/j.jece.2023.109336
  191. Bilal M., Shah J.A., Ashfaq T., Gardazi S.M.H., Tahir A.A., Pervez A., Haroon H., Mahmood Q. Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater–A review. *Journal of Hazardous Materials*. 2013. Vol. 263. P. 322–333. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.07.071
  192. Zhou J., Zhang H., Zuo T., Jia Q., Wang L., Tian Y., Gong L., Zhou Y., Wang J. Enhanced copper-containing wastewater treatment with MnO<sub>2</sub>/CNTs modified anode microbial fuel cell. *Process Safety and Environmental Protection*. 2022. Vol. 159. P. 157–167. DOI: 10.1016/j.psep.2021.12.060

193. Kun L. Research Progress on membrane separation Technology for the Utilization of copper contaminating wastewater, *China Resour. Compr. Util.* 2020. 38. P.119–121, DOI: 10.3969/j.issn.1008-9500.2020.07.038
194. Zhang Weiwei X.G. Review on treatment technology of copper-containing wastewater, *Modren Metall.* 2009. 37. P. 8–9.
195. Xu Jiayan C.Z., Zhang Kui, Review of disposal and recovery process of copper containing waste liquid. *Resour. Conserv. Environ. Prot.* 2019. 58. P. 72–74. URL: <https://doi.org/10.16317/j.cnki.12-1377/x.2019.01.058>.
196. Elshkaki A., Graedel T.E., Ciacchi L., Reck B. Copper demand, supply, and associated energy use to 2050. *Global Environmental Change.* 2016. Vol. 39. P. 305–315. DOI: 10.1016/j.gloenvcha.2016.06.006
197. Schipper B.W., Lin H.C., Meloni M.A., Wansleeben K., Heijungs R., van der Voet E., Estimating global copper demand until 2100 with regression and stock dynamics. *Resources, Conservation and Recycling.* 2018. Vol. 132. P. 28–36. DOI: 10.1016/j.resconrec.2018.01.004
198. Huang C.L., Xu M., Cui S., Li Z., Fang H., Wang P. Copper-induced ripple effects by the expanding electric vehicle fleet: A crisis or an opportunity. *Resources, Conservation and Recycling.* 2020. Vol. 161. P. 104861. DOI: 10.1016/j.resconrec.2020.104861
199. Maliyekkal S. M., Lisha K. P., Pradeep T. A novel cellulose–manganese oxide hybrid material by in situ soft chemical synthesis and its application for the removal of Pb(II) from water. *Journal of Hazardous Materials.* 2010. Vol. 181, no. 1-3. P. 986–995. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.05.112
200. Ihsanullah A., Abbas A.M., Al-Amer T.L., Laoui T., J. Al-Marri M., Nasser M. S., Khraisheh M., Atieh. M.A. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. *Separation and Purification Technology.* 2016. Vol. 157. P. 141–161. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.11.039

201. Eren E., Afsin B., Onal Y. Removal of lead ions by acid activated and manganese oxide-coated bentonite. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 161, no. 2-3. P. 677–685. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.020
202. Karatas M. Removal of Pb(II) from water by natural zeolitic tuff: Kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*. 2012. Vol. 199-200. P. 383–389. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.11.035
203. Who, Guidelines for Drinking-water Quality, Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO, World Health Organisation, Geneva, 2017, p. 631.
204. Shi W.-Y., Shao H.-B., Li H., Shao M.-A., Du S. Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 170, no. 1. P. 1–6. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.04.09
205. Liu G., Liao L., Dai Z., Qi Q., Wu J., Ma Q. L., Tang C., Xu J. Organic adsorbents modified with citric acid and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> enhance the removal of Cd and Pb in contaminated solutions. *Chemical Engineering Journal*. 2020. Vol. 395. P. 125108. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125108
206. Renu, Agarwal M., Singh K. Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review. *Journal of Water Reuse and Desalination*. 2016. Vol. 7, no. 4. P. 387–419. DOI: 10.2166/wrd.2016.104
207. Jin X., Wang G.-Q., Ma D., Deng S.-Q., Cai S.-L., Fan J., Zhang W.-G., Sheng S.-R. Cationic Amorphous Metal–Organic Cage-Based Materials for the Removal of Oxo-Anions from Water. *ACS Applied Nano Materials*. 2019. Vol. 2, no. 9. P. 5824–5832. DOI: 10.1021/acsanm.9b01294
208. Zeng X., Hu X., Song H., Xia G., Shen Z.-Y., Yu R., Moskovits M. Microwave synthesis of zeolites and their related applications. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2021. Vol. 323. P. 111262. DOI: 10.1016/j.micromeso.2021.111262
209. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев, Наук, думка, 1981. 208 с.

210. Сендеров О. Э., Хитаров Н. И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М.: Наука, 1970. 283 с
211. Krysenko D. A., Tarasevich Yu. I., Polyakov V. Ye. Evaluation of the selectivity of clinoptilolite with respect to cations of alkaline-earth metals on the basis of thermodynamic characteristics of ion exchange. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2005. Vol. 27, № 3. P.1 – 9.
212. Wang X.-S., Huang J., Hu H.-Q., Wang J., Qin Y. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni(II) from aqueous solutions by Na-mordenite. *Journal of Hazardous Materials*. 2007. Vol. 142, no. 1-2. P. 468–476. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.08.047
213. Брунауэр, С. Адсорбция газов и паров. Иниздат, 1948. 783 с.
214. Langmuir I. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *Journal of the American Chemical Society*. 1918. Vol. 40, no. 9. P. 1361–1403. DOI: 10.1021/ja02242a004
215. Barrer R. M., Makki M. B. MOLECULAR SIEVE SORBENTS FROM CLINOPTILOLITE. *Canadian Journal of Chemistry*. 1964. Vol. 42, no. 6. P. 1481–1487. DOI: 10.1139/v64-223
216. Дубинин М. М., Ложкова Н. С., Онусайтис Б. А. Особенности адсорбционных свойств клиноптилолита. Клиноптилолит: труды симпозиума. Тбилиси: Мецниереба, 1977. С. 5–11.
217. McRae S.G. Glauconite. *Earth-Science Reviews*. 1972. Vol. 8, no 4. P. 397-440. DOI: 10.1016/0012-8252(72)90063-3
218. Al-Maliky E. A., Gzar H. A., Al-Azawy M. G. Determination of Point of Zero Charge (PZC) of Concrete Particles Adsorbents. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2021. Vol. 1184, no. 1. P. 012004. DOI: 10.1088/1757-899x/1184/1/012004
219. Заславський О.М., Кобулей О.П. Знешкодження катіонів важких металів у водних середовищах адсорбцією на протигазному вугіллі. *Вісник НАУ*. 2008. №. 3. С. 205–208.

220. Freundlich H.M.F. Over the Adsorption in Solution. *The Journal of Physical Chemistry*. 1906. Vol. 57. P. 385-471.
221. Temkin M.; Pyzhev V. Kinetics of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalysts. *Acta Physicochimica U.R.S.S.* 1940, 12, 327-356.
222. Dubinin M.M.; Radushkevich L.V. Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal. *Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR. Physical Chemistry Section*. 1947, 55, 331–333.
223. Jeppu G. P., Clement T. P. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *Journal of Contaminant Hydrology*. 2012. Vol. 129-130. P. 46–53. DOI: 10.1016/j.jconhyd.2011.12.001
224. Redlich O., Peterson D. L. A Useful Adsorption Isotherm. *The Journal of Physical Chemistry*. 1959. Vol. 63, no. 6. P. 1024. DOI: 10.1021/j150576a611
225. Toth J. State Equations of the Solid-Gas Interface Layer. *Acta Chim. Hung.* 1971, Vol. 69. P. 311-317.
226. Aranovich G. L. The theory of polymolecular adsorption. *Langmuir*. 1992. Vol. 8, no. 2. P. 736–739. DOI: 10.1021/la00038a071
227. Hu Q., Lan R., He L., Liu H., Pei X. A critical review of adsorption isotherm models for aqueous contaminants: Curve characteristics, site energy distribution and common controversies. *Journal of Environmental Management*. 2023. Vol. 329. P. 117104. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.117104
228. Zhu W., Liu J., Li M. Fundamental Studies of Novel Zwitterionic Hybrid Membranes: Kinetic Model and Mechanism Insights into Strontium Removal. *The Scientific World Journal*. 2014. Vol. 2014. P. 1–7. DOI: 10.1155/2014/485820
229. Lagergren S. About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 1898. 24. P. 1-39.
230. Ho Y. S., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*. 1999. Vol. 34, no. 5. P. 451–465. DOI: 10.1016/s0032-9592(98)00112-5

231. Kajama M. N. Hydrogen permeation using nanostructured silica membranes. *Sustainable Development And Planning 2015*, Istanbul, Turkey, 19–21 May 2015 / ed. by N. C. Nwogu, E. Gobina. Southampton, UK, 2015. DOI: 10.2495/sdp150381
232. Ozdes D., Duran C., Senturk H. B., Avan H., Bicer B. Kinetics, thermodynamics, and equilibrium evaluation of adsorptive removal of methylene blue onto natural illitic clay mineral. *Desalination and Water Treatment*. 2013. Vol. 52, no. 1-3. P. 208–218. DOI: 10.1080/19443994.2013.787554
233. Özcan A. S., Erdem B., Özcan A. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2005. Vol. 266, no. 1-3. P. 73–81. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2005.06.001
234. Aharoni C., Tompkins F. C. Kinetics of Adsorption and Desorption and the Elovich Equation. *Advances in Catalysis*. 1970. Vol. 21. P. 1–49. DOI: 10.1016/s0360-0564(08)60563-5
235. Hadi M., Samarghandi M. R., McKay G. Equilibrium two-parameter isotherms of acid dyes sorption by activated carbons: Study of residual errors. *Chemical Engineering Journal*. 2010. Vol. 160, no. 2. P. 408–416. DOI: 10.1016/j.cej.2010.03.016
236. Koble R. A., Corrigan T. E. Adsorption Isotherms for Pure Hydrocarbons. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1952. Vol. 44, no. 2. P. 383–387. DOI: 10.1021/ie50506a049
237. Ayawei N., Ebelegi A. N., Wankasi D. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*. 2017. Vol. 2017. P. 1–11. DOI: 10.1155/2017/3039817
238. Le N. C., Van Phuc D. Sorption of lead (II), cobalt (II) and copper (II) ions from aqueous solutions by  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> nanostructure. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 2015. Vol. 6, no 2. P. 025014. DOI: 10.1088/2043-6262/6/2/025014

239. Behbahani, T. J., Behbahani, Z. J. A new study on asphaltene adsorption in porous media. *Petroleum and Coal*. 2014. Vol. 56, no. 5. P. 459-466. URL: [https://www.vurup.sk/wp-content/uploads/dlm\\_uploads/2017/07/pc\\_5\\_2014\\_jafari\\_301.pdf](https://www.vurup.sk/wp-content/uploads/dlm_uploads/2017/07/pc_5_2014_jafari_301.pdf)
240. Sprynskyy M., Buszewski B., Terzyk A. P., Namieśnik J. Study of the selection mechanism of heavy metal ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , and  $\text{Cd}^{2+}$ ) adsorption on clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006. Vol. 304, no. 1. P. 21–28. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.07.068
241. Hernández-Montoya V., Pérez-Cruz M.A., Mendoza-Castillo D.I., Moreno-Virgen M.R., Bonilla-Petriciolet A. Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures. *Journal of Environmental Management*. 2013. Vol. 116. P. 213–221. DOI: 10.1016/j.jenvman.2012.12.010
242. Panayotova M., Velikov B. KINETICS OF HEAVY METAL IONS REMOVAL BY USE OF NATURAL ZEOLITE. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 2002. Vol. 37, no. 2. P. 139–147. DOI: 10.1081/ese-120002578
243. Cincotti A., Lai N., Orrù R., Cao G. Sardinian natural clinoptilolites for heavy metals and ammonium removal: experimental and modeling. *Chemical Engineering Journal*. 2001. Vol. 84, no. 3. P. 275–282. DOI: 10.1016/s1385-8947(00)00286-2
244. Perić J., Trgo M., Vukojević Medvidović N. Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite—a comparison of adsorption isotherms. *Water Research*. 2004. Vol. 38, no. 7. P. 1893–1899. DOI: 10.1016/j.watres.2003.12.035
245. Inglezakis V. Equilibrium and kinetic ion exchange studies of  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  on natural clinoptilolite. *Water Research*. 2002. Vol. 36, no. 11. P. 2784–2792. DOI: 10.1016/s0043-1354(01)00504-8
246. Selim K. A., El-Tawil R. S., Rostom M. Utilization of surface modified phyllosilicate mineral for heavy metals removal from aqueous solutions. *Egyptian Journal of Petroleum*. 2018. Vol. 27, no. 3. P. 393–401. DOI: 10.1016/j.ejpe.2017.07.003

247. Eloussaief M., Benzina M. Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb(II) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 2010. Vol. 178, no. 1-3. P. 753–757. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.02.004

## **ДОДАТКИ**

### **Додаток А**

Акти впровадження результатів дисертаційних досліджень  
(до розділу 4)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з навчальної та методичної роботи  
Львівського державного університету безпеки  
життєдіяльності,кандидат технічних наук, доцент,  
полковник служби цивільного захисту

Дмитро ЧАЛИЙ

2024 року



АКТ

про впровадження результатів дисертаційного дослідження  
ад'юнкта кафедри екологічної безпеки Львівського державного університету безпеки  
життєдіяльності Романа КОНАНЦЯ  
у навчальний процес Львівського державного університету безпеки життєдіяльності

Комісія у складі:

голови комісії: заступника начальника навчально-наукового інституту цивільного захисту, к.ф.-м.н., доцента, полковника служби цивільного захисту Ольги МЕНЬШИКОВОЇ; членів комісії: завідувача кафедри екологічної безпеки д.с.-г.н., професора Андрія КУЗИКА та викладача кафедри екологічної безпеки Ірини КОЧМАР встановила, що результати дисертаційного дослідження Романа КОНАНЦЯ на тему: «Очищення стічних вод від важких металів сорбентами на основі природних мінералів» впроваджені під час викладання таких дисциплін в Університеті на кафедрі екологічної безпеки:

– змістового модулю № 4. «Масообмінні процеси» тема № 4.2: «Абсорбція» з дисципліни «Інженерна екологія» за спеціальністю 101 «Екологія» першого (бакалаврського) рівня вищої освіти за освітньо-професійною програмою «Екологія та охорона навколишнього середовища»;

– змістового модулю № 2. «Технології і методи очищення стічних вод» тема № 2.5: «Фізико-хімічне очищення стічних вод» з дисципліни «Теоретичні основи очищення стічних вод» за спеціальністю 101 «Екологія» першого (бакалаврського) рівня вищої освіти за освітньо-професійною програмою «Екологія та охорона навколишнього середовища»;

– змістового модулю № 1. «Техносфера та її вплив на стан довкілля» тема № 1.2: «Вплив гірничо-видобувного комплексу на довкілля» з дисципліни «Техноекологія» за спеціальністю 101 «Екологія» першого (бакалаврського) рівня вищої освіти за освітньо-професійною програмою «Екологія та охорона навколишнього середовища».

Результати дисертаційного дослідження використані в лекційних курсах зазначених навчальних дисциплін при викладенні теоретичних положень та методичних підходів щодо проведення досліджень природно-технічних геосистем з метою зниження рівня екологічної небезпеки довкілля гірничодобувних регіонів.

Голова комісії:

Заступник начальника  
навчально-наукового інституту  
цивільного захисту,  
к.ф.-м.н., доцент,  
полковник служби цивільного захисту

Ольга МЕНЬШИКОВА

Члени комісії:

Завідувач кафедри  
екологічної безпеки,  
д.с.-г.н., професор

Андрій КУЗИК

Викладач кафедри  
екологічної безпеки

Ірина КОЧМАР

ЗАТВЕРДЖУЮ  
ФОП Павлюк Роман Петрович



Роман ПАВЛЮК  
« 12 » К В І Т Н Я 2024 року

впровадження результатів дисертаційних досліджень ад'юнкта кафедри екологічної безпеки Львівського державного університету безпеки життєдіяльності Конанця Романа Миколайовича на тематику очищення стічних вод забруднених важкими металами

Комісія у складі: Романа Павлюка, Миколи Зварича, Володимира Хомишина та Романа Конанця, склала цей акт та стверджує, що результати досліджень ад'юнкта Конанця Р.М. впроваджені у практичну діяльність ФОП Павлюк Роман Петрович. Зокрема, результати досліджень сорбційних характеристик та виведені закономірності процесу адсорбційного очищення стічних вод від сполук важких металів модифікованими природними сорбентами враховуються під час очищення стічних вод зі станції технічного обслуговування та ремонту автотранспортних засобів.

Голова комісії:

Роман ПАВЛЮК

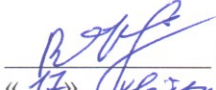
Члени комісії:

Микола ЗВАРИЧ

Володимир ХОМИШИН

Роман КОНАНЕЦЬ

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Директор ТзОВ "Інтеркоппром"

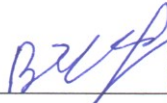
 Василь ЯКИМІВ  
«17» Квітня 2024 року

### АКТ

впровадження результатів дисертаційних досліджень ад'юнкта кафедри екологічної безпеки Львівського державного університету безпеки життєдіяльності Конанця Романа Миколайовича на тематику очищення стічних вод забруднених важкими металами

Комісія у складі: Василя Якиміва, Геннадія Кульчитського та Романа Конанця, склала цей акт та стверджує, що результати досліджень ад'юнкта Конанця Р.М. впроваджені у практичну діяльність ТзОВ "Інтеркоппром". Зокрема, результати досліджень сорбційних характеристик та виведені закономірності процесу адсорбційного очищення стічних вод від сполук важких металів модифікованими природними сорбентами враховуються під час розрахунку та проектування індивідуальних каналізаційних систем.

Голова комісії:

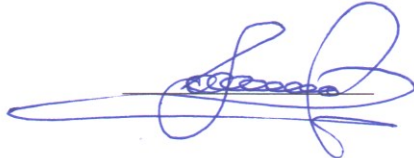


Василь ЯКИМІВ

Члени комісії:



Геннадій КУЛЬЧИТСЬКИЙ



Роман КОНАНЕЦЬ

## **Додаток Б**

Перелік публікацій здобувача

(до Анотації та Вступу)

## Список публікацій здобувача

### Статті у міжнародних реферованих виданнях

1. Konanets, R., Stepova, K. (2024) Nonlinear Isotherm Adsorption Modelling for Copper Removal from Wastewater by Natural and Modified Clinoptilolite and Glauconite. Chemistry and Chemical Technology, 18 (1), 94-102. <https://doi.org/10.23939/chcht18.01.094> (Scopus Q3)

*Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень та інтерпретації отриманих результатів.*

2. Konanets R., Stepova K. (2024) Kinetics of Copper Ions Adsorption from Wastewater by Natural Sorbents. Sciences of Europe, 138, 76-79. <https://doi.org/10.5281/zenodo.10957357>

*Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень та інтерпретації отриманих результатів.*

3. Stepova, K., Sysa, L., & Konanets, R. (2022). Nonlinear Fitting of Iron Sorption on Bentonite to Theoretical Isotherm Models . Physics and Chemistry of Solid State, 23(2), 270-276. <https://doi.org/10.15330/pcss.23.2.270-276> (Scopus Q4)

*Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень та інтерпретації отриманих результатів.*

### Статті у фахових виданнях

1. Федів І.С., Степова К.В., Конанець Р.М. (2022). Вплив методу модифікування на сорбційні властивості клиноптилоліту. Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності, 26, 14-19. <https://doi.org/10.32447/20784643.26.2022.02>

*Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень та інтерпретації отриманих результатів.*

## Тези конференцій

1. Конанець Р.М., Степова К.В. Очищення підтериконових вод природними сорбентами. *Всеукр. наук.-практ. конф. присвячена 25-річчю кафедри екології та біологічної освіти Хмельницького національного університету «Подільські читання. Охорона довкілля, збереження біотичного та ландшафтного різноманіття, природнича освіта: проблеми, перспективи, рішення»*. Хмельницький, ХНУ, 2021. Секція 3. С. 126-127.

2. Конанець Р.М., Степова К.В. НВЧ-опромінені бентонітові глини – сорбенти для вилучення іонів феруму зі стічних вод. *IV Міжнародна науково-практична конференція «Екологічна безпека як основа сталого розвитку суспільства. Європейський досвід і перспективи.»*. Львів, ЛДУ БЖД, 2021. Секція 2. С. 46-48.

3. Конанець Р.М., Степова К.В. Аналіз сорбційних властивостей глин в розрізі очистки вод забруднених іонами важких металів. *6-й Міжнародний молодіжний конгрес «Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування»*. Львів, НУ ЛП, 2021. С. 60.

4. Stepova K.V., Sysa L.V., Popovych V.V., Konanets R.M. Microwave treated bentonite as adsorbent of Fe<sup>3+</sup>. *Міжнародна науково-практична конференція «Проблеми надзвичайних ситуацій»*. Харків, НУ ЦЗ, 2021. С. 339 – 340.

5. Федів І.С., Конанець Р.М., Степова К.В. Аналіз методів очищення підтериконових вод. *Всеукраїнська науково-практична конференція з міжнародною участю «Актуальні проблеми пожежної безпеки та запобігання надзвичайним ситуаціям в умовах сьогодення»*. Львів, ЛДУ БЖД, 2022. С. 385 – 389.

6. Степова К.В., Федів І.С., Конанець Р.М. Шляхи реформування екологічної поведінки в рамках європейського зеленого курсу з метою

досягнення цілей сталого розвитку. *Науково – практична конференція «Вплив зміни клімату на розвиток Рівненської області»*. Рівне, 2022. С. 121 – 123.

7. Федів І.С., Степова К.В., Конанець Р.М. Використання модифікованих глинистих мінералів та цеолітів для адсорбції важких металів і фосфатів зі стічних вод. *Перші Зимові читання в Синьогорі «Охорона природи в контексті енергетичної та екологічної безпеки України»*. Стара Гута, НА НУ Національний природний парк «Синьогора», 2023. С. 97 – 100.

8. Федів І.С., Конанець Р.М., Степова К.В., Кузик А.Д. Дослідження сорбційних властивостей клиноптилоліту та глауконіту з метою їх використання як наповнювачів для систем очищення. *Науковий форум «Протидія терористичним актам у міському середовищі»*. Київ, 2023. С. 293 – 296.

9. Конанець Р.М., Степова К.В., Федів І.С. Використання природних сорбентів в процесах водоочищення. «International scientific conference “MININGMETALTECH 2023 – The mining and metals sector: integration of business, technology and education»». Рига, 2023. С. 222 – 224.

## **Розділ колективної монографії**

1. Конанець Р.М., Степова К.В., Федів І.С. Критичний огляд методів адсорбційного очищення підтериконових вод. „*Екологістика - вдосконалення управління звалищами у Львівській області*”. Варшава, Головна Школа Пожежної Служби, 2021. С. 169 – 181.